(昭和46年12月25日受理)

芳香族カルボニル化合物に対する硫化水素 ナトリウム-液体アンモニア溶液の作用[†]

滝川雄治*・滝沢三郎*

The Reactions of Aromatic Carbonyl Compounds with Sodium Hydrosulfide in Liquid Ammonia

The Reactions of Organic Compounds with Sodium Hydrosulfide in Liquid Ammonia. IX

Yuji TAKIKAWA* and Saburo TAKIZAWA*

Through a series of experimental studies hitherto done, it has been found that in the reactions of the various organic compounds with sodium hydrosulfide in liquid ammonia, nucleophilic substitution, oxidation-reduction and addition reactions take place.

In this paper, the reactions of aromatic carbonyl compounds with sodium hydrosulfide in the presence of ammonium chloride is discussed.

The reaction of benzaldehyde (1) with sodium hydrosulfide and ammonium chloride was carried out in liquid ammonia, and thiobenzamide and benzyl disulfide were obtained. Sodium hydrosulfide and ammonium chloride were let to react with the following aromatic carbonyl compounds in liquid ammonia; 4-anisaldehyde (2), 4-dimethylamino (3) and 4-hydroxybenzaldehyde (4), benzophenone (5), benzil (6) and benzoin (7).

- 1) In the reactions of (2) and (3), the corresponding thiobenzamide and benzyl disulfide were obtained.
- 2) In the reaction of (4), 4-hydroxythiobenzamide, 4,4'-dihydroxybenzyl sulfide and 4-hydroxy benzamidine·2H₂O were formed.
- 3) In the reaction of (5), dibenzhydryldisulfide was the main product.
- 4) In the reactions of (6) and (7), condensation products and reduction products were formed.

† 有機化合物に対する 硫化水素 ナトリウム-液体アンモニア溶液の作用 (第9報)

(第8報) 滝川雄治, 滝沢三郎, 岩手大学工学部研究報告 24 91 (1971)

* 岩手大学工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University. ()

概 要

われわれは一連の研究として、液体アンモニア中、種々の有機化合物と硫化水素ナトリウムの反応を行ない、求核置換反応^{1,2)}、酸化還元反応³⁾、付加反応⁴⁾が容易に起こることを知ったので、塩化アンモニウムの存在下、芳香族カルボニル化合物と硫化水素ナトリウムの反応に拡張した。

ベンズアルデヒド(1)と硫化水素ナトリウムおよび塩化アンモニウムを液体アンモニア中、100°C、2時間加熱し、チオベンズアミドとベンジルジスルフィドをそれぞれ21%および68%の収率で得た。

また、4-アニスアルデヒド(2)および4-ジメチルアミノベンズアルデヒド(3)との反応から相当するチオベンズアミドおよびベンジルジスルフィドを得た。

一方、4-オキシベンズアルデヒド(4)との反応からは4-オキシチオベンズアミド、4,4'-ジオキシベンジルスルフィドおよび4-オキシベンズアミジン・2水和物を得た。

ベンゾフェノン(5)との反応からは主として、ジベンズヒドリルジスルフィドを得た。

ベンジル(6)およびベンゾイン(7)との反応からは、イオウ含有化合物は得られず、縮合生成物および還元生成物のみを生成した。

I. 緒言

T.L. Cairnsらはベンズアルデヒドと硫化水素をオートクレープにとり、種々の条件下で反応させ、トリチオベンズアルデヒド、フェニルメタンジチオール、ベンジルポリスルフィド等が生成することを報告している⁵⁾。一方、R. Mayerらは、ベンジルと硫化水素をピリジン中で処理すると、デオキシベンゾインを与えることを報告している⁶⁾。しかしながら、芳香族カルボニル化合物と硫化水素ナトリウムの反応に関する報告は見あたらない。一方、著者らは、硫化水素ナトリウムが液体アンモニアによく溶解することを見いだしたので、種々の有機化合物に対し、液体アンモニア中、硫化水素ナトリウムを反応させ、求核置換反応^{1,2)}、酸化還元反応³⁾、付加反応⁴⁾等が容易に起こることを報告した。本研究では、芳香族カルボニル化合物に対し、塩化アンモニウムの存在下、同様の反応を行なった結果、種々の知見を得たので報告する。

II. 実験および結果

1. 試薬

硫化水素ナトリウム：純度68% (硫化ナトリウムなど約3%混剤、そのほか約29%の水を含む)
塩化アンモニウム：市販1級品

液体アンモニア：ボンベより1回蒸留

ベンズアルデヒド：市販品を1回精留 bp 179°C

4-アニスアルデヒド：市販品を1回精留 bp 247°C

4-ジメチルアミノベンズアルデヒド：市販1級品

mp 74°C

4-オキシベンズアルデヒド：市販1級品 mp 115~116°C

ベンゾフェノン：市販1級品 mp 49°C

ベンジル：市販1級品 mp 95°C

ベンゾイン：市販1級品 mp 137°C

2. ベンズアルデヒド(1)との反応

i. 反応操作 1.06 g の(1)、0.86 g の硫化水素ナトリウム、0.53 g の塩化アンモニウムをオートクレープに取り、液体アンモニア 10 ml を採取し 100°C、2時間加熱する。反応後、アンモニアを十分放出する。

ii. 分離および確認 反応生成物は図1にしたがって処理した。まず、反応生成物に 20 ml の水を加え、ろ過

図1 生成物の分離法

し、1.11 g の残渣1とろ液1に分離した。ろ液1をエチルエーテルで抽出後、エチルエーテルを除去し、0.08 g の抽出物1を得た。残渣1と抽出物1を合わせ、クロロホルムに溶解し、活性アルミナによるカラムクロマトグラフィを行ない、吸着剤の上層、中層、下層の三成分に分離し、それぞれ、0.01 g の(1a)、0.28 g の(1b)および0.88 g の(1c)を得た。

(1a)は形跡程度であり精査しなかった。

(1b)は20%エチルアルコールより再結晶し、mp 117°Cの淡黄色針状晶となった。IR-スペクトルはK.A. Jensenらの報告したチオベンズアミドの吸収帯と一致した⁷⁾。一方、別途合成したチオベンズアミド⁸⁾との混融試験により、融点降下を認めない。以上より、(1b)はチオベンズアミドであることを確認した。収率21%

次に(1c)について検討した。(1c)に10 mlのエチルエーテルを加え、0.04 gの不溶物(1d)と0.84 gの可溶物(1e)に分離した。

(1d)はクロロホルムより再結晶し、mp 119°Cのイオウであることを確認した。

(1e)はエチルアルコールより再結晶し、mp 71°Cの無色板状晶を得た。(1e)のIR-スペクトルはベンジルジスルフィドのIRDCカード(南江堂)と一致した。一

表 1 液体アンモニア中における芳香族カルボニル化合物と硫化水素ナトリウムおよび塩化アンモニウムの反応およびその結果

No	raw material*1	reaction temp. (°C)	reaction time (hr)	product	mp (°C)	elementary analysis (%)					yield (%)
						calcd	C	H	N	S	found
1	<div><chem>COc1ccc(C=O)cc1</chem> (2) (0.01 mol)</div>	100	2	<div><chem>COc1ccc(CS(=O)N)cc1</chem> (2 a)</div>	148	57.46	5.42	8.38	19.17		25
				<div><chem>COc1ccc(CS(=O)SCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem> (2 b)</div>	101~101.5	62.71	5.92		20.93		67
2	<div><chem>CN(C)c1ccc(C=O)cc1</chem> (3) (0.01 mol)</div>	100	1	<div><chem>CN(C)c1ccc(CS(=O)N)cc1</chem> (3 a)</div>	227	59.96	6.71	15.54	17.79		18
				<div><chem>CN(C)c1ccc(CS(=O)SCc2ccc(N(C)C)cc2)cc1</chem> (3 b)</div>	83.5	65.02	7.27	8.42	19.29		75
3	<div><chem>Oc1ccc(C=O)cc1</chem> (4) (0.01 mol)</div>	125	5	<div><chem>Oc1ccc(CS(=O)N)cc1</chem> (4 b)</div>	199	54.88	4.61	9.14	20.93		33
				<div><chem>Oc1ccc(CS(=O)SCc2ccc(O)cc2)cc1</chem> (4 c)</div>	140	68.27	5.73		13.02		57
				<div><chem>Oc1ccc(C(=O)N)cc1.2O</chem> (4 e)</div>	230	48.83	7.02	16.27			7
						48.59	7.21	16.24			
4	<div><chem>O=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> (5) (0.01 mol)</div>	100	1	<div><chem>O=C(c1ccccc1)SSC(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> (5 a)</div>	152	78.35	5.59		16.09		45
				<div><chem>O=C(c1ccccc1)N=C(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> (5 d)</div>	152	89.87	6.10	4.03			45
5	<div><chem>O=C(c1ccccc1)C(=O)c2ccccc2</chem> (6) (0.005 mol)</div>	125	5	<div><chem>O=C(c1ccccc1)N=C(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> (6 a)</div>	276						32
				<div><chem>O=C(c1ccccc1)N</chem> (6 b)</div>	128						10
				<div><chem>O=C(c1ccccc1)C=C(c2ccccc2)</chem> (6 c)</div>	124						52
7	<div><chem>O=C(c1ccccc1)Oc2ccccc2</chem> (7) (0.005 mol)</div>	125	5	<div><chem>O=C(c1ccccc1)N=C(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> (6 a)</div>	276						9
				<div><chem>O=C(c1ccccc1)N</chem> (6 b)</div>	128						8
				<div><chem>O=C(c1ccccc1)C=C(c2ccccc2)</chem> (6 c)</div>	124						78

*1) NaSH (68%) and NH₄Cl : 0.01 mol, liq. NH₃ : 10 ml

方, 硫化ナトリウムにイオウおよび水を加え, 水浴上で加熱し, 二硫化ナトリウムを作り, この溶液にベンジルクロリドのエチルアルコール混合溶液を滴下し, 60°C に保ち, 反応させ生成したベンジルジスルフィド⁹⁾と(1e)の混融試験を行ない融点降下のないことを認めた。収率 68%

3. そのほかの芳香族カルボニル化合物との反応

液体アンモニア中における種々の芳香族カルボニル化合物と硫化水素ナトリウムおよび塩化アンモニウムとの反応の結果を表1に要約した。

i. No. 1 および No. 2 について (2) および (3) からの反応生成物は(1)からのそれと同様, 図1にしたがって処理し, それぞれ, 相当するチオベンズアミドおよびベンジルジスルフィドを得た。生成物の確認は, II-2-ii の場合とほぼ同様の方法で行なった。

なお, II-2 の場合と同様, 少量のイオウが生成することを確認した。

ii. No. 3 について 反応生成物の処理は図2にしたがって行ない, 残渣1, 抽出物2および抽出物において, それぞれ, 0.12 g の(4a), 0.50 g の(4b) および 0.70 g の(4c) なる生成物を得た。

図2 生成物の分離法

(4a) をメチルアルコールに溶解し, 0.02 g の不溶物(4d) と 0.10 g の可溶物(4e) に分離した。

(4d) は遊離のイオウであることを確認した。

(4e) の確認は, 著者らが, さきに報告した方法により合成した⁹⁾ 4-オキシベンズアミジン・2 水和物との混融試験および IR-スペクトルの比較より行なった。

一方, (4b) の確認も別途合成⁹⁾した 4-オキシチオベンズアミドとの混融試験で融点降下を示さないことより行なった。また, これらの IR-スペクトルも一致した。

(4c) の確認は, 元素分析値, IR-スペクトルなどにより行なった。

iii. No. 4 について 反応生成物に 20 ml の水を加え, 口過し 0.90 g の結晶(5a)を得た。口液はエチルエーテルで抽出し 0.80 g の油状物(5b)を得た。(5b)を減圧蒸留し, 0.62 g の bp 160~162°C/24 mmHg の留分(5c)と 0.10 g の残渣(5d)に分離した。

(5c) は放置後結晶化した。このものはメチルアルコールより再結晶し, mp 49°C の未反応物であることを確認した。

(5a) の融点はジベンズヒドリルジスルフィドのそれ¹⁰⁾と一致した。また(5a)の NMR スペクトル^{*2}(CCl₄)より, 4.73 ppm にメチンのシグナル, 7.25~7.42 ppm にベンゼンプロトンのシグナルを得, それらの積分強度は約 1:10 であった。一方, (5a) の元素分析値はジベンズヒドリルジスルフィドの計算値に一致した。

次に, (5d) の融点はベンゾフェノンベンズヒドリルイミドのそれに一致した。また(5d)の NMR スペクトル(CCl₄)より, 5.50 ppm にメチンのシグナルを, 7.02~7.55 ppm にベンゼンプロトンにもとづくシグナルを得, それらの積分強度は約 1:20 であった。また(5d)の元素分析値はベンゾフェノンベンズヒドリルイミドの計算値に一致した。一方, (5d) のピクラートは mp 204°C を示し, ベンゾフェノンベンズヒドリルイミドのピクラートのそれ¹¹⁾に一致した。また, このものの元素分析値は C₃₈H₂₇N₇O₁₄ の計算値に一致した。

分析値 C 56.87% H 3.08% N 12.33%
C₃₈H₂₇N₇O₁₄ としての計算値

C 56.65% H 3.38% N 12.17%

以上より, (5d) はベンゾフェノンベンズヒドリルイミドと決定した。

iv. No. 5 および No. 6 について (6) および (7) からの反応生成物の処理は図1にしたがって行なった。その結果, 両反応生成物共, 残渣2, 溶出物1, 溶出物2および溶出物3に分離された。溶出物1には両反応生成物共, 形跡程度しか生成せず, 精査しなかった。それゆえ, それぞれ前記三成分について検討した結果, 両原料共, 同一生成物を与えることがわかった。

すなわち, 残渣2(6a)は2,4,5-トリフェニルイミダゾール¹²⁾との混融試験より融点降下を示さない。また, これらの IR-スペクトルも一致した。

溶出物2(6b)はベンズアミドとの混融試験より融点降下を示さない。また, IR-スペクトルもベンズアミドの IRDC カード(南江堂)と一致した。

溶出物3(6c)はトランス-スチルベンとの混融試験よ

*2 日立製 R-22 型

り融点降下を示さない。また、IR-スペクトルも一致した。

III. 考 察

(1)~(3) との反応からは カニッツアロ類似反応が起こり、アルコールおよび酸に相当する生成物をそれぞれ得たが、アルコールに相当する生成物をより多く得た。それゆえカニッツアロ類似反応だけが起こったのではない。これらの生成機構は次のように考えられる。

一方、T.L. Cairns らはベンズアルデヒドと硫化水素を高圧下で反応させ、フェニルメタンジチオール、ベンジルジスルフィドおよびベンジルポリスルフィドが生成することを報告していると同時に、ベンジルジスルフィドの生成機構として〔4〕式を提出している⁹⁾。

また、E. Fromm らはベンズアルデヒドと類似しているベンザルクロリドと硫化水素カリウムをエチルアルコール中で反応させベンジルジスルフィドを得たことを報告している¹³⁾。

この場合、ベンジルジスルフィドの生成と同時に、イオウの単離および硫化水素の発生を確認している。これ

ら両報告共、ベンジルジスルフィドの生成機構はほぼ一致しており、ともにベンジルメルカプタンは単離していない。本実験では、チオベンズアミドおよびベンジルジスルフィドを生成したが、中間物の *gem*-ジチオールは単離できなかった。しかしながらメルカプタン臭ははっきり確認できた。また、イオウが単離できた。このことは T.L. Cairns らの提案している生成機構と一致することをうらずけている。

一方、〔3〕式で生成したベンジルメルカプタンは〔6〕式で生成したイオウと次のように反応しベンジルジスルフィドを生成する¹⁴⁾。

したがって、ベンジルメルカプタンは生成せず、チオベンズアミドとベンジルジスルフィドを生成した。

4-オキシベンズアルデヒド (4) との反応の場合もほぼ同様にカニッツアロ類似反応が起こるが、中間体として生成すると考えられるベンジルメルカプタンおよび *gem*-ジチオールは次のような脱離をし、ベンジルスルフィドを生成するものと考えられる。

(1)~(3) との反応では、アルコールに相当する生成物が酸に相当するそれよりも多量に生成したが、(4) との反応では、それらはほぼ同程度に生成した。したがって、(4) との反応では、カニッツアロ類似反応が主として起こることがわかった。この反応で生成した 4-オキシベンズアミジン・2 水和物は、120℃ で 1 時間放置すると結晶水が取り、無水の 4-オキシベンズアミジンと

して存在することを確認した。また、このものは弱酸性であり、10% 水酸化ナトリウムで処理しても塩を生成しない。

ベンゾフェノン(5)は(1)~(4)とは構造的に異なり、カニッツアロ類似反応は起こり得ないので、[6]式と同様の機構でジベンズヒドリルジスルフィドを生成した。

ベンジル(6)およびベンゾイン(7)との反応では、生成物とともに、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、ベンズアミドおよびトランス-スチルベンであり、イオウ化合物は生成しなかった。

E. Wenkert らの報告によると¹⁵⁾、ベンジルとアンモニアの反応では、一部分、中央の炭素-炭素結合が加溶媒解裂を起こし、ベンズアミドとベンズアルデヒドが生成することを報告している。一方、R. Mayer らは、ピリジンの存在下、メチルアルコール中でベンジルは硫化水素により還元され、デオキシベンゾインが生成することを報告している⁹⁾。

本実験では、これら二つの反応が起こったことになる。すなわち、アンモニアによる加溶媒解裂により生成したベンズアミドとベンジルおよびベンゾインが作用し、2,4,5-トリフェニルイミダゾールを生成すると同時に、系内に存在する硫化水素ナトリウム、硫化水素アンモニウムおよび硫化水素などにより、ベンジルおよびベンゾインが還元され、トランス-スチルベンを生成する。同一条件では(7)との反応のほうがトランス-スチルベンを多く生成することも、これらの還元反応を支持している。

一方、塩化アンモニウムが存在しない場合は、硫化水

素ナトリウムなどによる還元反応は起こらず、従来から報告されている縮合生成物だけを生成したにとどまった。

付記 本報は1967年4月2日、日本化学会第20年會にて講演

文 献

- 1) 滝川雄治, 工化 **70** 1384 (1967)
- 2) 滝川雄治, 滝沢三郎, 日化 756 (1972)
- 3) 滝川雄治, 滝沢三郎, *ibid.* 761 (1972)
- 4) 滝川雄治, 滝沢三郎, *ibid.* 766 (1972)
- 5) T.L. Cairns, G.L. Evans, A.W. Larchar, B.C. Mckusick, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3982 (1952)
- 6) R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke, J. Jentzsch, *Angew. Chem.* **75** 1011 (1963)
- 7) K.A. Jensen, P.H. Nielsen, *Acta. Chem. Scand.* **20** 597 (1966)
- 8) T.L. Cairns, A.W. Larchar, B.C. Mckusick, *J. Org. Chem.* **18** 748 (1953)
- 9) 日本化学会編, 実験化学講座(有機化合物の合成 II) **20** p. 62 (1956) 丸善
- 10) J. Stanek, *Chem. Listy.* **45** 224 (1951)
- 11) Beilstein, "Handbuch der Organischen Chemie." II Bd **12** 770 (1950)
- 12) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 **9** p. 993 (1964) 共立出版
- 13) E. Fromm, P. Schmoldt, *Chem. Ber.* **40** 2861 (1907)
- 14) 天笠正孝, 斎藤善郎, 柴崎正, 長谷川俊郎, 山口真一, 東北大学非水研報告 **10** 161 (1961)
- 15) E. Wenkert, A.B. Mekler, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2213 (1956)