(昭和48年2月19日受理)

環状酸無水物と硫化水素の加圧反応

滝 戸 俊 夫*・板 橋 国 夫*

The Reaction of Cyclic Acid Anhydrides with Hydrogen Sulfide under Pressure

Toshio TAKIDO* and Kunio ITABASHI*

The reaction of cyclic acid anhydrides with hydrogen sulfide under pressure was investigated.

The reactivity of anhydrides at 200°C was in the following order, maleic anhydride (1) > succinic anhydride (2) > hexahydrophthalic anhydride (3) > phthalic anhydride (4) > 1,8-naphthalic anhydride (5).

The main products obtained in this reaction were the corresponding acid thioanhydride, thiolactone, and dicarboxylic acid. (1) reacted to yield only tar-like materials containing sulfur, and (5) hardly reacted.

This reaction was promoted by such catalysts as protonic acids or Lewis acids, and the yields of acid thioanhydrides increased.

Similarly the reaction was promoted by triethylamine (TEA) and the main product was a thiolactone. This result is ascribed to the acceleration of the reduction with hydrogen sulfide by addition of TEA.

I. 概 要

環状酸無水物と硫化水素 (H_2S) の加圧反応について検討した。200°Cにおける反応性は無水マレイン酸(1) > 無水コハク酸 (2) > ヘキサヒドロ無水フタル酸 (3) > 無水フタル酸 (4) > 無水ナフタル酸 (5) の順であった。

生成物是对应するチオ酸無水物のほかにチオラクトン、開環したジカルボン酸などで、(1) からはイオウを含むタール状物のみを生じ、一方(5) はほとんど反応しなかった。(2),(3) の場合はジカルボン酸が多量に生成した。

p-トルエンスルホン酸 (PTS) あるいは FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 のごときルイス酸の添加により反応は促進され、チオ酸無水物の収率が増加した。トリエチルアミン (TEA) の添加でも反応は促進されるが、カルボニル基の還元が進み、チオラクトンが主生成物となった。

II. 緒 言

環状チオ酸無水物についての研究は少なく、合成された化合物もわずかにすぎない。チオ酸無水物はアミンと室温ですみやかに反応して酸アミドを与えるなど対応する酸無水物にくらべて反応性が大である¹⁾。

著者らはさきに(4)と H_2S の加圧反応によりチオ無水フタル酸(6)が得られることを報告²⁾した。環状酸無水物と H_2S との反応による環状チオ酸無水物の合成は最も直接的な方法といえる。本研究においては各種環状

* 日本大学理工学部工業化学科 ()

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

酸無水物と H_2S との反応を加圧下で行ない反応の様相および生成した環状チオ酸無水物の性質について検討を加えた。

III. 実 験

1. 試料 各種環状酸無水物は試薬一級品を常法により精製し、それぞれ文献値に一致する融点を示すものを使用した。三硫化モリブデン (MoS_3) の調製は従来の方法³⁾ で合成した。その他の試薬は市販一級品を用いた。

2. 実験方法および生成物の処理 反応は内容 200 ml の電磁かくはん式オートクレープに試料 (0.1 モル), イオウ (0.3 モル), MoS_3 (0.01 モル) および溶媒シクロヘキサン (50 ml) をとり、水素による置換を行ない、水素初圧約 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ (約 0.3 モル) で行なった。

反応後の内容物はシクロヘキサンで洗い出し、不溶分はロ別した後、アセトン抽出した。ロ液および抽出液はそれぞれ溶媒を留去し、残分を合わせて生成物とした。

3. 生成物の確認

i. (4) からの生成物 これは前報²⁾ に準じ確認した。

ii. (2) からの生成物 生成物は四塩化炭素に溶解させ不溶のコハク酸を分離した。溶解した部分は溶媒留去後、GLC で三成分 (A,B,C) 混合であることを確認した。これを減圧蒸留し、留分 bp $53\sim 56^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ および残分に分けた。留分はほとんどが成分 (A) であり、これを GLC で精製し、IR スペクトル、元素分析により γ -チオブチロラクトン (7) であることを確認した。(文献値⁴⁾ bp $53\sim 54^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$, IR (cm^{-1}): 1715 ($\nu_{\text{C=O}}$) (文献値⁵⁾ 1725 ($\nu_{\text{C=O}}$))

(7) の元素分析結果

分析値 C : 47.07% H : 5.99% S : 31.37%

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ としての計算値

C : 47.06% H : 5.92% S : 31.60%

残分は成分 (B,C) がほとんどで、冷却により結晶を析出した。これはエタノールで再結晶すると、その融点

および (2) との混融点はともに $119\sim 120^\circ\text{C}$ を示したので未反応試料であり、成分 (B) に相当した。成分 (C) は GLC で分離し、別途合成した標品 (表 1) との IR スペクトル、元素分析の一致によりチオ無水コハク酸 (8) であった。

iii. (3) からの生成物 生成物はエーテルに溶解させ不溶のヘキサヒドロフタル酸を分離後、減圧蒸留し、留分 bp $135\sim 140^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$ および残分に分けた。留分は未反応試料と他一成分の混合であり、これを GLC で分離したところ固化し、エタノールで再結晶して白色粉末結晶を得た。mp $96\sim 98^\circ\text{C}$ 。IR スペクトル、元素分析の結果、別途合成した標品 (表 1) のヘキサヒドロチオ無水フタル酸 (9) と一致した。残分はシリカゲル (Mesh 100 以上) を担体とし、ベンゼンを展開溶媒としたカラムクロマトグラフィーにより三成分に分離した。それぞれを単離し、IR スペクトル、元素分析の結果、未反応試料、(6) および 3,4,5,6-テトラヒドロチオフタリド (10) であった。

(10) の元素分析結果

分析値 C : 62.33% H : 6.51% S : 20.67%

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ としての計算値

C : 62.34% H : 6.49% S : 20.78%

4. 標準物質の合成 標準物質としての環状チオ酸無水物は次の方法により合成し、それらの性質は表 1 に示した。

i. (6) Reissert ら⁶⁾ の方法に準じ硫化ナトリウムと無水フタル酸とを乳鉢中で磨砕混合し、均一溶液として一夜放置の後、塩酸酸性として、分離する固体をエタノールで再結晶した。mp $113\sim 114^\circ\text{C}$

ii. (8) 五塩化リンと (2) とを 10 時間煮沸還流し、二塩化コハク酸を合成した。bp $69\sim 71^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$ (文献値⁷⁾ $90^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$) これを氷冷した水硫化カリウムのエタノール溶媒中に滴下、かくはん反応させた。塩酸酸性にして後、エーテルで抽出し、減圧蒸留を行ない (8) を得た。bp $115\sim 118^\circ\text{C}/16\text{ mmHg}$ (文献値⁸⁾ $130^\circ\text{C}/$

表 1 標準物質の物理的性質

化合物	mp ($^\circ\text{C}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (m μ)	分子式	元素分析値 (%)		
					C	H	S
(8)	26~27	1715 ^{a)}	249, 272	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	41.45 (41.38)	3.67 (3.45)	
(9)	96~98	1705 ^{b)}	227	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	56.26 (56.44)	5.97 (5.92)	18.79 (18.84)
(6)	113~114	1695 ^{b)}	231, 304	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	58.51 (58.54)	2.40 (2.44)	19.47 (19.51)

a) キャピラリー法 b) KBr 法 () 内は計算値

20 mmHg)。mp 26~27°C

iii. (9) (8) と同様な反応で二塩化ヘキサヒドロフタル酸を得た。bp 118~121°C/4 mmHg (文献値⁹⁾ 118~123°C/4 mmHg)。これを水硫化カリウムと反応させ(8)の場合と同様処理して(9)を得た。bp 123~125°C/5 mmHg。mp 96~98°C

図1 (9)のIR(KBr)

IV. 結果と考察

環状酸無水物と H_2S のこのような条件下の反応では対応するチオ酸無水物のほかに還元生成物であるチオラクトンが予想される。

表2に示すようにそれぞれの酸無水物からは対応するチオ酸無水物が得られるが、それらの収率は良好とはいえない。(5)の場合はほとんど未反応であったが、一方(1)は室温常圧下でも反応しイオウを含む黒色タール状物を与えた。

このように環状酸無水物と H_2S との反応性には大き

な差異があり、その反応性は(1)>(2)>(3)>(4)>(5)の順であった。環状酸無水物の加水分解速度は(1)>(4)>(2)の順¹⁰⁾といわれるが、その結果とは特に関連が見られなかった。また(2),(3)の場合は生成する水による加水分解でジカルボン酸を副生したが(4)からはほとんど生じなかった。

酸、塩基の存在で反応を行なうと、いずれの場合も反応は促進され、未反応物は減少した。なかでも比較的反応の進みがたい(4)の場合は効果的であった。(4)の場合は(6)が主生成物で、その他は10%以下の(11)と微量の *o*-キシレンスルフィドであった。(6)の収率の点から酸触媒の効果はPTS>

$ZnCl_2 > AlCl_3 > FeCl_3$ の順であった。(2),(3)の場合、PTSはむしろジカルボン酸への加水分解を促進したが、 $ZnCl_2$ はその脱水作用のためか、加水分解を防止し、したがってチオ酸無水物が増加した。しかし $ZnCl_2$ の作用は複雑で、(2)の場合、チオ酸無水物<チオラクトン、(3)の場合はチオ酸無水物>チオラクトンとなり対照的な結果を示した。

TEAの存在において反応はチオ酸無水物の段階に止まらず還元が進行し、チオラクトンが主生成物となった。またジカルボン酸の生成が減少した点が特徴であった。(3)の場合はシクロヘキサン環化合物はほとんど得

表2 反応生成物と収率

反応温度: 200°C, 反応時間: 120分, 試料: 0.1モル, 水素初圧: 約50kg/cm², MoS_3 : 0.01モル, S: 0.3モル

試料	触媒	生成物収率(%)				
		チオ酸無水物	チオラクトン	ジカルボン酸	その他	回収試料
(2)	—	3.5	25.6	45.1		5.6
	PTS		12.7	47.5	7.6 ^{a)}	4.5
	$ZnCl_2$	15.8	44.1	27.0	6.5 ^{a)}	6.0
	$(C_2H_5)_3N$		73.5	16.9		
(3)	—	28.8		41.3		25.5
	PTS	20.1	12.7 ^{b)}	45.6		
	$ZnCl_2$	43.6	1.0 ^{b)}	20.6		16.0
	$(C_2H_5)_3N$		43.4 ^{b)}	8.7	4.0 ^{c)} , 4.6 ^{d)}	27.9
(4)	—	24.6	0.9			75.0
	PTS	78.4	7.5		0.3 ^{e)}	11.3
	$ZnCl_2$	68.4	8.4		0.4 ^{e)}	20.3
	$AlCl_3$	66.7	1.8			16.4
	$FeCl_3$	39.1	2.7			56.4
	$(C_2H_5)_3N$	21.3	50.3		1.2 ^{e)}	3.3

a) テトラヒドロチオフェン b) (10), c) (11) d) (6) e) *o*-キシレンスルフィド

られず(6),(10),(11)のごとき環の脱水素された生成物が大部分であった。

このような条件下での環状酸無水物と H_2S の反応を(2)について考えると[1]式ようになる。

すなわち酸無水物が H_2S と反応し、まずモノチオジカルボン酸を生成する。これは脱水閉環すれば(8)を生成する。(8)は還元により、(7)へ、さらにテトラヒドロチオフェンとなる。しかしこのようなチオ酸、チオ酸無水物は水により容易に加水分解をうけることは標品の別途合成においても認められている。したがって一たん生成したチオ酸あるいはチオ酸無水物は副生する水分によりジカルボン酸に分解をうけやすい。この際 PTS のごときプロトン酸は加水分解を促進することが知られている^{11,12)}。

開環したジカルボン酸類について同様条件下で H_2S との反応を行なったが、大部分は未反応で回収された。この結果はジカルボン酸を 200°C で処理しても無水物に変化しがたく、また遊離のカルボン酸と H_2S の反応も 200°C ではあまり反応しない¹³⁾ことから予想されることである。コハク酸ジメチルエステルも同様反応を行なったが、ジカルボン酸同様反応しがたく、ほとんど未反応で回収された。

TEA を用いた場合、ジカルボン酸の副生が少ないのはチオラクトンへの還元が進行し、チオラクトンが加水分解に対して比較的安定なためである。

本反応では酸素-イオウの交換により対応するチオ酸無水物を生じるだけではなく、さらに還元が進行して多量のチオラクトン類その他が得られた点に特徴がある。この還元において、まず圧入した水素による接触的な還元が考えられる。しかし、水素量は約0.3モルで、存在する0.3モルのイオウをまず H_2S に還元してほとんど残らない。また排ガスも H_2S がほとんどで水素は残っ

.....[2]

ていない。したがって還元は H_2S によるものである。さらに(2)を MoS_2 触媒で水素化したところ酪酸を生じ、 γ -ブチロラク톤はほとんど生じないことから[2]式のごとき還元が起るものと考えられる。

H_2S による有機化合物の還元例はしばしば見られ、 H_2S 高圧下での還元力はかなり強力¹⁴⁾、またカルボニル基の還元は特にアミンの存在下で促進されることが知られている。本研究においても TEA の存在ではチオラクトンへの還元が著しく進行した。このようにアミンを用いた場合の還元は H_2S が硫化アミン型の構造を形成し、メルカプトアニオンが求核的にカルボニル炭素を攻撃して進行するものと推定される。一方(3)の反応に

において興味ある点是不飽和の(10)が主生成物で、またベンゼン環をもった(11),(6)も副生することである。(10)は(9)のカルボニル基の還元の過程において[4]式のように生成するものと考えられ、(12)が脱イオウすれば経路A、また脱 H_2S が起れば経路Bにより(10)を生成する。さらに遊離のイオウによる脱水素反応の結果(11),(6)が副生する。

以上のように環状酸無水物と H_2S の反応において対応するチオ酸無水物が得られたが、その第一段階はカルボニル炭素への求核的付加によるチオ酸の生成である。しかし、その反応は水、アルコールなどとの反応による

開環反応にくらべてかなり起りにくいことが判明した。酸無水物への求核的反応は、 sp^2 構造をとり、かつかなり分極した電子密度の小くなったカルボニル炭素への攻撃であるから、求核試剤の求核性は主として塩基性に依存する¹⁵⁾といわれる。この場合 H_2S の反応性は低いのは水、アルコールなどにくらべて H_2S の塩基性が小さいことに起因するといえる。

本研究に協力された卒論生渋谷修氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 小泊満生, 板橋国夫, 日化 **1973** 867
- 2) 小泊満生, 板橋国夫, 有合化 **28** 58 (1970)
- 3) 庄野信司, 板橋国夫, 工化 **64** 1357 (1961)
- 4) W.E. Truce, D.J. Abraham, *J. Org. Chem.* **28** 964 (1963)
- 5) W.G. Toland, R.W. Campbell, *J. Org. Chem.*

28 3124 (1963)

- 6) A. Reissert, H. Holle, *Ber* **44** 3027 (1911)
- 7) L.A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.* **79** 96 (1957)
- 8) von. M. Scheithauer, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **35** 41 (1969)
- 9) W. von E. Doering, M. Farber, A. Sayige, *J. Amer. Chem. Soc.* **74** 4370 (1952)
- 10) A. Cherbury, D. Rivett, N.V. Sidgwick *J. Chem. Soc.* **97** 1677 (1910)
- 11) J. Hipkin, D.P.N. Satchell, *J. Chem. Soc.* **1965** 1057
- 12) J. Hipkin, D.P. N. Satchell, *Tetrahedron* **21** 835 (1965)
- 13) 板橋国夫, 有合化 **21** 531 (1963)
- 14) T.L. Cairns, A.W. Larchar, B.C. McKusick, *J. Org. Chem.* **18** 748 (1958)
- 15) J.O. Edward, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 16 (1962)

核酸関係雑誌発刊のお知らせ

1974年1月より、次の2種の核酸関係雑誌が発刊されます。

1) Nucleic Acids Research (月刊)

Editorial offices: c/o Prof. A. S. Jonds, Department of Chemistry, University of Birmingham, P.O. Box 363, Birmingham B 152 TT England および c/o Prof. D. Söll, Department of Molecular Biophysics and Biochemistry, Yale University New Haven, Connecticut 06520, U.S.A.

発行所: Informational Retrieval Ltd., London

2) Journal of Carbohydrate Nucleosides Nucleotides: A Forum for rapid Communications. (隔月刊)

Executive Editor: Prof. R.E. Harmon, Department of Chemistry, Western Michigan

〔840 ページへつづく〕