(昭和47年8月11日受理)

三硫化モリブデン触媒によるチアントレン, フェノキサチンおよびフェノチアジンの 水素化分解

瓜 本 英 雄*・山 田 翠*

Hydrogenolyses of Thianthrene, Phenoxathiin and Phenothiazine
over Molybdenum Trisulfide Catalyst

Hideo URIMOTO* and Midori YAMADA*

The hydrogenolyses of thianthrene (1), phenoxathiin (2) and phenothiazine (3) over molybdenum trisulfide catalyst were carried out at 250~400°C under a pressure of 25~75 kg/cm².

These compounds contain two hetero atoms S and X (X: S, O, or N). The results of intramolecular competitive hydrogenolyses of these compounds were compared with those with phenyl sulfide (4), phenyl ether (5) and diphenylamine (6) under the same conditions, and the ease or difficulty in the cleavage of C-S-C linkage in the presence or absence of C-X-C linkage was examined. The main conclusions from these results are as follows.

1. Proportions of the hydrogenolysis of C-S-C linkage were 100% in (1), (2) and (3) and 4.2% in (4) at 250°C, 50 kg/cm²; these data indicate that (1), (2) and (3) are more easily cleaved than (4).
2. The C-X-C linkage produced in reaction process of (1), (2) and (3) is more easily cleaved than that in (4), (5) and (6).
3. The ease of cleavage of C-X-C linkage decreased in the order of S ≫ O ≧ N.
4. The hydrogenolysis pathways of (1), (2) and (3) were suggested by comparing the relationship between the reaction conditions reaction products.

I. 緒 言

イオウ化合物, 酸素化合物および窒素化合物を共存させた場合の競争水素化分解では, 解析が非常に困難である。そこで, 解析の比較的容易な点に着目し, 分子内に2個のヘテロ原子をもつチアントレン, フェノキサチ

ンおよびフェノチアジンの三硫化モリブデン触媒によるC-X結合(X: S, O, N)の競争水素化分解を行なった。そして反応条件と生成物との関係から, C-S, C-OおよびC-Nの3種の結合の開裂のし易さと, その水素化分解経路について検討した。本触媒による水素化分解に関しては多くの報告はあるが, このような分子内競争水素化分解反応例はない。

II. 実験の部

1. 試料と触媒の調製 フェニルスルフィド¹⁾, チオフェノール²⁾, チアントレン³⁾, フェノキサチン⁴⁾ お

* 日本大学理工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, College of Science & Technology, Nihon University, ()

およびフェノチアジン⁵⁾は文献により調製した。その他は市販品を使用した。三硫化モリブデン触媒は、モリブデン酸アンモンよりチオモリブデン酸アンモンを経て調製⁶⁾した。

2. 装置と反応方法 装置は、無溶媒の場合は 300 cc, 溶媒を使用した場合は 200 cc の電磁かきまぜ式オートクレーブを使用した。

オートクレーブ中に試料 (0.05 モル) と触媒 (1.0 g) を入れ、25~75 kg/cm² の水素圧範囲で 所定の水素を圧入し、目的の温度に達してより 90 分間反応を行なった。

3. 反応生成物の処理および確認と定量 生成物は触媒を分離したのち、ガスクロマトグラフィーを用い、推定物質添加法によって同定法を行い、未知物質は分離精製後、赤外吸収スペクトル、マスマスペクトル、元素分析などにより確認した。定量はガスクロマトグラフィーの内部標準法により行ない、内部標準物質として低沸点成分にはトルエンを、高沸点成分にはアセナフテンを用いた。測定条件は充てん剤に DC550, カラム長は 2 m, He 流速は 40 cc/min で、カラム温度は 80°C および 180°C で測定した。

III. 結果と考察

1. チアントレン, フェノキサチインおよびフェノチアジンの水素化分解

表 1 は (1), (2) および (3) の水素化分解の結果である。(1) の生成物は、フェニルスルフィド, チオフェノール, ベンゼン, シクロヘキサン, メチルシクロペンタン, 未詳物質および二, 三の微量の C₁₂ 留分を生成した。(2) の生成物は、フェニルエーテル, フェノール, ベンゼン, シクロヘキサン, メチルシクロペンタンおよび二, 三の微量の C₁₂ 留分を生成したが, フェニルスルフィドは確認されなかった。

(3) の生成物はジフェニルアミン, ジフェニルアミンの水素化物, ベンゼン, シクロヘキセン, シクロヘキサン, メチルシクロペンタン, C₁₂ 留分 (シクロヘキシルベンゼン, ビシクロヘキシル) および未詳物質を生成した。(1), (2) および (3) は, 250°C で完全に水素化分解しており, 生成物中にイオウ化合物はほとんど確認されなかったことから, C-S, 結合は, C-O および C-N 結合にくらべて非常に開裂し易いことがわかった。

また, (1), (2) および (3) の生成物中のイオウ化合

表 1 チアントレン, フェノキサチインおよびフェノチアジンの水素化分解

試料	反応条件と 反応生成物	反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/cm ²)	反 応 生 成 物 の 収 率 (wt%)
				^{*1)}	C ₁₂ 留分 ^{*2)}	未詳成分	^{*3)}	回収試料
チアントレン (1)		250	50	+	+	93.2	4.0	—	2.8	—	—
		300	50	5.5	5.0	89.5	—	—	—	—	—
		350	25	2.1	1.9	96.0	—	—	—	—	—
		350	50	4.0	5.1	89.9	0.6	+	0.4	—	—
		350	75	24.5	13.6	62.0	—	+	—	—	—
		400	50	46.6	8.5	38.5	6.4	—	—	—	—
フェノキサチイン (2)		250	50	—	—	—	3.5	—	—	96.5	—
		300	50	7.5	10.2	17.9	14.4	—	—	50.0	—
		350	25	8.4	9.9	36.1	9.8	—	—	35.9	—
		350	50	15.2	10.2	53.6	7.3	+	—	13.6	—
		350	75	26.4	24.6	49.1	—	+	—	—	—
		400	50	33.3	16.8	46.7	2.3	—	—	—	—
フェノチアジン (3)		250	50	—	0.6	1.6 ^{*4)}	—	1.6	6.2	90.0	—
		300	50	0.8	12.2	6.5 ^{*4)}	32.2	5.1	—	43.2	—
		350	25	1.4	14.9	6.4 ^{*4)}	23.0	+	+	54.3	—
		350	50	3.0	34.4	11.5 ^{*4)}	25.7	3.8	4.4	17.2	—
		350	75	8.3	68.1	6.4 ^{*4)}	2.1	12.1	3.0	—	—
		400	50	8.0	40.4	19.1	16.9	3.8	1.5	10.5	—

試料; 0.05 モル, 触媒: 1.0 g, 反応時間; 90 分

* 1): 被還元物質が (1) のときは X=SH, (2) のときには X=OH, (3) のときは X=NH₂

* 2): フェニルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルシクロヘキサン

* 3): 被還元物質が (1) の場合には X=S, (2) の場合には X=O, (3) の場合には X=NH

* 4): シクロヘキセンも含有する。

表2 フェルスルフィド, フェニルエーテルおよびジフェニルアミンの水素化分解

反応条件と 生成物 試料	反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/cm ²)	反 応 生 成 物 の 収 率 (wt%)
			^{*1)}	C ₁₂ 留分	未詳成分	回収試料
フェニルスルフィド	250	50	+	4.2	—	—	—	—	95.8
	300	50	0.3	1.4	49.6	—	—	—	48.7
	350	25	2.6	4.1	93.3	—	—	—	—
	350	50	3.6	6.3	90.1	—	+	—	—
	350	75	13.9	22.2	63.9	—	+	—	—
	400	50	36.0	11.5	52.5	—	—	—	—
フェニルエーテル	250	50	6.1	8.3	—	—	—	—	85.6
	300	50	0.3	1.2	8.2	7.7	—	—	82.6
	350	25	4.9	5.2	26.3	13.2	—	4.6	45.8
	350	50	3.5	4.8	23.0	13.7	+	4.7	50.3
	350	75	3.6	5.5	15.5	14.4	+	6.1	54.9
	400	50	39.0	17.0	40.9	—	—	3.1	—
ジフェニルアミン	250	50	—	—	—	4.0*	—	—	95.4
	300	50	—	7.2	6.1 ^{*2)}	25.0*	—	1.6	60.1
	350	25	—	10.7	9.8 ^{*2)}	—	—	—	79.5
	350	50	—	24.8	21.2 ^{*2)}	23.6	+	—	30.4
	350	75	4.2	65.6	11.9 ^{*2)}	2.3	13.5	2.5	—
	400	50	15.5	63.0	18.2 ^{*2)}	1.0	—	2.3	—

試料; 0.05 モル, 触媒; 1.0 g, 反応時間; 90 分

* 1); 化合物がフェニルスルフィドのとき X=SH, フェニルエーテルのとき X=OH, ジフェニルアミンのとき X=NH₂

* 2); シクロヘキセンも含まれる。

表3 チアントレン, フェノキサチン, フェノチアジン, フェニルスルフィド, フェニルエーテル, ジフェニルアミンの水素化分解 (溶媒中)

反応条件と 生成物 試 料	反応温度 (℃)	水素初圧 (kg/cm ²)	反 応 生 成 物 の 収 率 (wt%)
			^{*1)}	^{*2)} C ₁₂ 留分	未詳成分 低沸点分	未詳成分 高沸点分	^{*3)}	回収試料
チ ア ン ト レ ン (1)	300	40	+	0.6	77.7	10.2	—	—	9.5 ^{*5)}	1.9	—
	400	40	—	—	97.2	2.9	—	—	—	—	—
フ ェ ノ キ サ チ ン (2)	300	40	3.7	39.5	35.6	11.9	—	—	—	9.3	—
	350	50	8.4	36.4	26.0	18.3	—	—	0.9	10.0	—
フ ェ ノ チ ア ジ ン (3)	300	40	—	8.0	1.0	6.0	3.3	—	6.8	39.9	34.9
	350	50	0.9	24.5	7.3	25.2	7.3	—	4.2	18.2	12.3
フェニルスルフィド ^{*6)}	300	40	+	3.2	86.9	8.3	—	—	—	1.5	—
	300	50	+	4.0	92.8	3.3	—	—	—	—	—
	400	40	+	2.2	97.8	—	—	—	—	—	—
フ ェ ニ ル エ ー テ ル	300	40	+	8.3	9.1	8.0	—	—	—	—	74.6
	350	40	8.2	—	—	11.3	—	—	+	—	80.5
ジ フ ェ ニ ル ア ミ ン	300	60	0.5	14.1	2.1 ^{*4)}	22.3	9.4	7.0	3.7	—	40.9
	350	40	8.2	—	—	11.3	—	—	+	—	80.5
	350	60	4.9	9.9	4.8 ^{*4)}	31.2	17.7	7.2	12.4	—	11.9

試料; 0.05 モル, 溶媒; イソオクタン

* 1); 被還元物質が (1) とフェニルスルフィドのときは X=SH, (2) とフェニルエーテルのときは X=OH, (3) とジフェニルアミンのときは X=NH₂

* 2); フェニルシクロヘキサンおよびシクロヘキシルシクロヘキサン

* 3); 被還元物質が (1) とフェニルスルフィドのときは X=S, (2) とフェニルエーテルのときは X=O, (3) とジフェニルアミンのときは X=NH

* 4); シクロヘキセンも含有する * 5); o-メルカプトフェニルスルフィド * 6); 溶媒は n-ヘキサン

水素初圧: 50 kg/cm², 反応時間: 90 分, 試料 (0.05 モル), MoS₃: 1.0 g

○ベンゼン, ⊗シクロヘキサン, ●メチルシクロペンタン

△チオフェノール, ▲フェニルスルフィド

図1 チアントレン (a) およびフェニルスルフィド (b) の MoS₃ による水素化分解

物, 酸素化合物および窒素化合物の生成量から, C-S, C-O および C-N 結合の開裂のし易さは, 次の順であった。C-S ≫ C-O ≧ C-N

2. (1), (2) および (3) の水素化分解経路 III. 1.

の結果から, (1), (2) および (3) の水素化分解は, それぞれ, フェニルスルフィド, フェニルエーテルおよびジフェニルアミンを経由するものと考えられる。

そこで, フェニルスルフィド, フェニルエーテルおよびジフェニルアミンの水素化分解を行なった。その結果を表2に示した。また, (1), (2) および (3) の水素化分解を溶媒中でも行ない, その結果を表3に示した。

i. (1) の水素化分解経路 図1に(1)およびフェニルスルフィドの水素初圧 50 kg/cm² での水素化分解におよぼす反応温度の影響を示した。

(1) は, 250°C で大部分が反応し, 93.2 wt% のベンゼンを生成するが, フェニルスルフィドは 250°C では安定であり, 95.8 wt% も回収された。このことから (1) とフェニルスルフィドの水素化分解の挙動は異なり, (1) はフェニルスルフィドを経由しないものと考えられる。また, (1) およびフェニルスルフィドの水素化分解安定性は異なるが, 350°C までは両者ともに主生成物はベンゼンであった。図1から明らかなように, 400°C になると, ベンゼンの他に, シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンを多量に生成するようになり, 生成物分布も両者はほぼ類似している。表3に示したように, (1) の無溶媒での反応では生成しなかった *o*-メルカプトフェニルスルフィドが溶媒中では 9.5 wt% も生成した。

また, もし主経路が *o*-メルカプトフェニルスルフィドから2分子のチオフェノールを生成すると考えると, 表4に示したように, もっと多量のメチルシクロペンタンおよびシクロヘキサンを生成しなければならず, したがって大部分がチオフェノールを経由するとは考えられない。さらに, *o*-メルカプトフェニルスルフィドから〔1〕の経路も考えられるが,

溶媒中の反応でもビチオールが生成物中に確認されなかったことから,

この経路は無視しうるものとする。

以上の結果から, 〔2〕の反応経路を提唱する。

註 -----; ほとんど反応しない。

三硫化モリブデンは, 水素雰囲気中 100°C 以上で二硫化モリブデンと硫化水素に変化し, これらの間には平衡関係があり, 二硫化モリブデンにはイオウの引き抜き作用がある。また, 表4に示したように, ベンゼンは 400°C でも 17.4 wt% しか反応せず, ほとんど安定である。したがって, この温度範囲内では, (1) およびフェニルスルフィドは触媒によってイオウ原子を引き抜かれ, フェニルラジカルを生じ, その大部分はベンゼンになるが一部はC₁₂留分になる。また表1に示すように, 400°C 以上ではイオウ原子の引き抜きと同時に水素化も起こり, シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンを生成する

と考えられる。なお、経路 (i), (ii) および (iii) の反応は併発的に起こっているとみなされる。

ii. (2) の水素化分解経路 図2に(2)およびフェニルエーテルの水素初圧, 50 kg/cm² での水素化分解に及ぼす反応温度の影響を示した。

反応温度 300°C において, 図2-(a) では, (2) から生成するフェニルエーテルの収率は 50.0 wt% であるのにくらべて, 図2-(b) の, 同温度におけるフェニルエーテルの回収率は

図2 フェノキサチン (a) およびフェニルエーテル (b) の MoS₂ による水素化分解

82.6 wt% であることから, (2) はフェニルエーテルよりはるかに反応が進み易いことがわかる。

また, 同温度における両者の反応生成物分布も相違していることなどから, (2) は単一にフェニルエーテルのみを経由して反応が進行するとは考えられない。また表3に示したように, 溶媒中での反応においても, 前に述べたように, (1) の場合に生成した *o*-メルカプトフェニルスルフィドに相当するチオールは確認されなかったことから考察すると, (2) は (1) よりもイオウ原子が容易に引き抜かれると推定される。また, (2) の酸素原子の引き抜きは, フェニルエーテルにくらべてより低い温度 (300°C 以下) より起こり, そのため, フェニルラジカルをより容易に生成することが考えられる。以上の結果より [3] の反応経路を提唱する。

すなわち経路 (ii) と経路 (i) は併発的に進行し, 経路 (ii) は (i) に優先する。350°C 以下では経路 (iii)

が, また 400°C 以上では経路 (iii) が優先するものと考えられる。

iii. (3) の水素化分解経路 図3に(3)およびジフェニルアミンの水素初圧 50 kg/cm² での水素化分解におよぼす反応温度の影響を示した。

反応温度 250°C で (3) の炭素-イオウ結合はすべて開裂し, 90% のジフェニルアミンを生成したが, 温度の上昇に伴ってジフェニルアミンの水素化分解が進むため, その生成量は減少する。しかし中間生成物のヘキサヒドロジフェニルアミンが 4~6% と少量しか得られていないのは, この条件下ではその C-N 結合は容易に開裂し, シクロヘキサン, アニリン, ベンゼン, シクロヘキセン, メチルシクロペンタンなどを生成するからである。これは, ジフェニルアミンを Raney-Ni 触媒により水素化して得られたヘキサヒドロジフェニルアミンについて, 同様の条件下に水素化分解を行なった結果から, 推定された。

(3) の水素化分解生成物の分布は, 図3に示すようにジフェニルアミンのそれとほとんど類似している。

以上の結果より [4] の経路を提唱する。

高温, 高压では, シクロヘキサン, メチルシクロペンタンの合計生成量は 70% 以上に達している。これらの飽和炭化水素の生成過程には, 経路 (ii)+(iii) および (i) が考えられる。しかし, 三硫化モリブデンによるベンゼン核の水素化がされにくいことは本触媒の特性の一つでもあり, また, 表4にも示すように, 同様の条件下での, ベンゼン反応生成物中の, シクロヘキサンとメチルシクロペンタンの合計は 17 wt% であったことより, (ii)+(iii) の経路よりも (i) の経路がはるかに優先すると考えてよい。

図3 フェノチアジン (a) およびジフェニルアミン (b) の MoS₃ による水素化分解

水素初圧: 50 kg/c², 反応時間: 90分, 試料 (0.05 モル), MoS₃: 1.0 g

○ベンゼン, □シクロヘキサン, ⊗メチルシクロペンタン

△アニリン, ▲ジフェニルアミン

また表4におけるアニリンの同様条件における生成物にベンゼンが少なく、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンがはるかに多量であることから、経路(i)が(ii)より優先することも推定できる。

一方、シクロヘキシルアミンは表4により、すべてがシクロヘキサンに水素化分解し、メチルシクロペンタンを生成していないことから、(iii)におけるメチルシクロペンタンの生成過程は、シクロヘキシルアミンをへるものではないことが推定できる。

(1), (2)と比較して(3)およびジフェニルアミンのみ、見出された特徴は、C₁₂に留分の生成量が、(1), (2)にくらべて多いこと、(1), (2)で生成しないシクロヘキサンが(3)のみに得られたこと、およびメチルシク

ロペンタンの生成量が(1), (2)にくらべて少量である点などであり、これらは、反応中に生成するNH₃やアミン類が、触媒の酸性点を中和するために現れた結果と思われる。

3. シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンの生成における置換基の影響 シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンの生成における置換基効果を検討した結果を表4に示す。シクロヘキサンは、ブロムベンゼンでは全く生成せず、クロルベンゼンでも僅か3.8wt%にすぎない。チオフェノールとフェノールでは約20wt%, またアニリンでは69.8wt%と高い。これは置換基の種類に起因すると思われるが、-Br, -Clなどの電子吸引基よりも、-SH, -OH, -NH₂などの電子供与基の存在が、そ

表4 シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンの生成における置換基効果

化 合 物	反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/cm ²)	反応生成物の収率 (wt%)				置 換 基 定 数 ^{*1)}		結合エネルギー (kcal/mol)
			回収試料	<i>p</i> -	<i>m</i> -	
チ オ フェ ノール	350	50	45.1	20.3	34.5	—	-0.15	-0.25	(C-S) 62.0
	400	50	65.9	11.7	22.4	—			
フ ェ ノール	350	50	15.9	21.5	54.9	7.7	-0.375	-0.002	(C-O) 84.0
	400	50	28.9	23.9	47.2	—			
シクロヘキサノール	350	50	6.9	93.1	—	—	-0.660	-0.161	(C-N) 69.7
	400	50	57.2	42.8	—	—			
ア ニ リ ン	350	50	13.2	69.8	4.1	17.1	-0.660	-0.161	(C-N) 69.7
	400	50	7.7	71.6	20.7	—			
シクロヘキシルアミン	350	50	+	100	—	—	+0.227	+0.373	78.5 ^{*2)}
	400	50	+	100	—	—			
クロルベンゼン	350	50	26.6	3.8	69.6	—	+0.227	+0.373	78.5 ^{*2)}
ブロムベンゼン	350	50	25.0	—	76.0	—	+0.232	+0.391	65.9 ^{*3)}
ベンゼン	400	50	10.2	7.2	82.6	—	0.000	0.000	98.8 ^{*4)}

*1) Hammett の置換基定数

*2) C-Cl

*3) C-Br

*4) C-H

の生成を促進していると考えられる⁷⁾。

(1), (2) および (3) におけるシクロヘキサンの生成量を比較すると, (2) は (1) の 2~5 倍, (3) は (2) の 2~3.5 倍であった。このうち (1) の反応経路では, 前述のようにフェニルメルカプタンを経由しない方が優先すると結論したので比較の対象ではないが, シクロヘキサンの生成量がきわめて少ないことは, 提唱した経路を裏付けする。また, (2) と (3) のシクロヘキサン生成率の比は, 前述した反応経路 (フェノールおよびアニリンを経由する) を支持し, また表4と同様の置換効果の傾向がみとめられる。

メチルシクロペンタンの生成を, シクロヘキサンに対する選択率で比較すると, 必ずしも, 結合エネルギーとの関係が成立しない。メチルシクロペンタンの生成のし易さは, むしろ水素化分解生成物の H₂S, H₂O, HBr および HCl の酸としての作用の相違によるものと考えられる。一方, 1-ヘキサノール, 1-ヘキサノールおよび

び *n*-ヘキシルアミンの三硫化モリブデン触媒による水素化分解で, メチルシクロペンタンが生成しなかったので, C-C 結合が開裂し, これらを経由してメチルシクロペンタンが生成されるものでないことは確かめられている。

文 献

- 1) W.W. Hartman, "Organic Syntheses" Coll. Vol II, p. 242, John Wiley & Sons (1943)
- 2) D.A. Shirley, "Preparation of Organic Intermediate" p.172, John Wiley & Sons (1951)
- 3) D.A. Shirley, "Preparation of Organic Intermediate" P.276, John Wiley & Sons (1951)
- 4) C.M. Suter, C.E. Maxwell, "Organic Syntheses" Coll. Vol II, p. 485, John Wiley & Sons (1943)
- 5) 有機合成化学協会編, 有機化合物合成法1集 106
- 6) B.L. Moldawskii, S.E. Lwshitz, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **3**, 603 1933; *Chem. Abst.* **28** 2693 (1934)
- 7) G. Laber, *Ann.* **588** 79 (1954)