イソチオシアン酸エステル類

坂 井 春 夫*

Isothiocyanic acid esters. (R-NCS)

Haruo SAKAI*

イソチオシアン酸エステル類(エステル類)の内、生産量の多いものは、アリルエステル、メチルエステル、フェニルエステルで、近年 *tert*-ブチルエステルの生産量も増加している。これらの他、量的には少ないがイソプロピル、カルボキシエチル、ベンジル等のエステルが生産されている。主なメーカーは、バイエル、東洋化成などである。日東化学工業(株)もサンプル等相談に応じている。

1. 製法

エステル類は、主としてチオシアン酸金属塩とハロゲン化合物を原料とする方法(チオシアン酸金属塩法)と第一アミンと二硫化炭素を原料とする方法(二硫化炭素法)により生産されている。これらの製法の他に、チオホスゲンと第一アミンを原料とする方法や *N*-置換チオウレアを濃塩酸で分解する方法等があるが現在は、工業的製法としては利用されていない。

1.1. チオシアン酸金属塩法 チオシアン金属塩(例えばチオシアン酸ナトリウム)とハロゲン化合物をメタノールあるいはジメチルホルムアミド等の極性溶媒中で加熱反応させる。反応液に水を加え、塩化メチレンで抽

出しエステルを蒸留分離する。エステルの種類によっては、反応液から直接分留単離することも出来る。アリルおよび *tert*-ブチルを含む各種アルキルエステルについて60~90%の収率で得られる。この製法での重要な点は、エステルの生成温度以上になるように反応温度を保持し、これよりも生成温度の低い異性体(チオシアン酸エステル)の生成を抑えるところにある。

1.2. 二硫化炭素法 二硫化炭素およびこれと当量の水酸化ナトリウムを含む水溶液に、10℃以下で第一アミンを滴下し、ジチオカルバミン酸ナトリウムとする。これに酢酸鉛と水酸化ナトリウム各1.1当量を加え、加熱分解する。遊離してくるエステルを分離し、蒸留精製する。

2. 性質

エステル類の内、メチルエステルは、常温で淡黄色ないし無色の結晶で他の大部分のアルキルおよびフェニルエステルは、常温で淡黄色ないし無色の液体である。いずれのエステルにもアルコール、エーテル等の有機溶剤に可溶であり、水には不溶もしくはわずかに溶ける。また、カラシ様の強い刺激臭を有している。

エステル	比重 (20/4℃)	融 点 (℃)	沸 点 (℃)	屈折率 (n_D^{20})
メ チ ル	(1.069 ₄ ³⁷)	35~36	119	1.526
ア リ ル	1.012	-80	152	1.531
フェニル	1.130	-21	221	1.649

3. 規格・用途

アリルエステル食品添加物規格; 含量: 97% 以上, 比

* 日東化学工業(株)事業企画室()

* Nitto Chemical Industry Co., Ltd. ()

重: 1.018~1.023, 屈折率: 1.528~1.531, フェノール類チオシアン化物: FeCl_3 で赤色または、青色を呈さない。(食添公定書第5版)

用途としては、従来食品添加物(着香の目的以外に使用してはならない), 医農薬が主なものであった。しかし、近年エステルから容易に誘導される *N*, *N'*-ジ置換チオウレアの医農薬, 防錆剤, 抗菌剤, 感圧・感熱・感光紙の

添加剤等への利用が検討，実用化されている。また，チアジジン，トリアジン，チアジアゾール類等の複素環化合物に代表される各種誘導体の原料として用途が拡大している。

4. 取り扱い上の注意

天然カラシ油，ワサビ，キャベツ等広く自然界に存在している化合物であるが，微量でも粘膜・皮膚に強い刺激作用を示す。接触や蒸気等の吸入を極力避けるため取り扱いに際しては，保護具の着用と十分な注意が必要である。液に接触した場合や眼に入った場合は，多量の水で洗浄した後，医師の診断を仰ぐ。少量では，興奮剤としての作用を示し，量が多くなると催吐作用を呈する。更に多量の場合は，呼吸および血管運動中枢を麻痺させる。また熱分解によりシアナイドと SO_x を生成する。火災には，炭酸ガス，泡，粉末の消火器が有効である。

毒性データ

エステル	LD ₅₀
メチル	305 mg/kg (ラット，経口)
アリル	310 mg/kg (マウス，経口)
フェニル	400 mg/kg (マウス，経口)

5. 法規・その他

アリルエステル：輸出(入)統計品目番号，29.31-000 (29.31-049) 危規則第3条告示別表第4毒物，港則法施行規則第12条危険物(毒物)，航空法施行規則第194条告示別表第9毒物，国連番号1545 (安定剤入り)IMDG (P 6011) クラス6.1 N上/禁止，ICAO/IATA，2 M-旅禁

エステル	既存化学物質番号	CAS NO
メチル	2-1687	556-61-6
アリル	2-1689	57-06-7
フェニル	3-3239	10-37-20
ベンジル	3-3243	622-78-6

(昭和63年5月12日受理)