過剰のアルコール中に金属ナトリウムまたは金属カリウムを窒素気流中で直接反応させてアルコキシドをつくり、直ちに (I) を加えて反応させ、ついで反応混合物にアセトンを加えて目的の (II) を析出させ、きわめて高純度の (II) を好収率で得た。本方法によればアルカリで異性化しやすいテルペンアルコールも結果がよく、またナトリウムよりもカリウムの方が高純度の (II) を収率よく得られることを知った。(II) は

元素分析でその組成を確かめ、赤外線吸収スペクトルで 1195 cm^{-1} に $-\text{SO}_3\text{Na}$ の、 1063 cm^{-1} に $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ の吸収を認めたことからその構造を確認した。合成した (II) の諸性質は **Table-1** にまとめて示した。なお、テルペンアルコールから得た (II) はほとんどものアルコール体のおいを示さなかった。

アルコキシプロパンスルホン酸ナトリウム (II) は疎水基としてアルキル基を、親水基としてスルホン酸基を分子中に持つので陰イオン界面活性剤としての性能が期待されるので^{1),2)}、著者らは前述のようにして合成した種々の (II) の起ホウ力、浸透力、乳化力、表面張力を測定し、界面活性剤としての性能を検討した。これらの結果は **Table-2** にまとめて示したが、テルペンアルコールから得たものは顕著な界面活性を示さなかったが、デシルアルコールからつくったものはマッコウアルコー

Table-2 Surface Activities of Propane Sulfonates.

Alcohols	Metal	Surface tension (dyne/cm)	Foaming force		Penetrating force (sec)	Emulsifying force (cm)	Hard water Resistance (mL)
			0 min	10 min			
C ₈ Octyl alcohol	Na	54.0	150	6	∞	6.0	>100
C ₁₀ Terpeneol	K	51.2	8	0	∞	0	>100
C ₁₀ Menthol	K	61.3	8	2	∞	0	>100
C ₁₀ Borneol	K	59.3	9	0	∞	0	>100
C ₁₀ Geraniol	K	40.8	148	11.3	∞	5.5	>100
C ₁₀ Menthol	Na	69.0	2	0	∞	0	>100
C ₁₀ Geraniol	Na	54.2	120	25	∞	0.4	>100
C ₁₀ Citronellol	Na	54.3	97	13	∞	1.5	>100
C ₁₀ Decyl alcohol	Na	32.3	230	201	11	6.0	3.5
Makko alcohol sulfate	Na	37.3	228	201	102	6.3	93.5
Alkyl benzene sulfonate	Na	33.5	249	234	4.5	6.0	3.0

ル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムと同程度のすぐれた界面活性を示すことを知った。なお、著者らは種々の化合物とプロパンスルホン (I) の反応を調べ、その界面活性剤としての性能を検討中である。

終わりに本研究を行なうに当たり試料を提供された 高砂香料工業 (株) 研究所に、また実験の一部に協力された鳥井秀康氏、田辺敏夫氏に感謝します。

(昭和40年8月11日受理)

文 献

- 1) J.H. Helberger *et al.*, *Ann.*, **565**, 22~35 (1949)
- 2) 小田, 寺村, “界面活性剤の合成とその応用”, p. 71 (1958) 槇書店
- 3) 芳崎, 麦島, 工化, **55**, 350 (1952)
- 4) 日本工業規格, 合成洗剤試験法, JIS K 3362 (1955)
- 5) 古川, 岡田, 玉井, 小田, 工化, **59**, 221, 1028 (1956)
- 6) R.F. Fischer, *Ind. Eng. Chem.*, **56** (3), 41 (1964)

脂肪族過酸化物とハロゲンの反応に関する研究 (第3報)

四塩化炭素溶媒中におけるジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素の反応

浅 原 照 三・雑 賀 大 貳・有 田 喜 一

東京大学生産技術研究所 (東京都港区麻布新竜土町10番地)

Studies on the Reaction of Aliphatic Peroxide with Halogen. III.

Reaction of Dioctanoyl Peroxide with Carbontetrabromide in Carbontetrachloride

Teruzō ASAHARA, Daini SAIKA and Yoshikazu ARITA

Institute of Industrial Science, University of Tokyo
(Azabu-Shinryūdo-chō, Minato-ku, Tokyo)

Authors investigated the reaction of dioctanoyl peroxide with carbon tetrabromide in carbon tetrachloride.

In this reaction heptyl radical, produced by the decomposition of dioctanoyl peroxide, scarcely attacked carbon tetrachloride but attacked carbon tetrabromide to give 1-heptyl bromide. The yield

of 1-heptyl bromide was 54.1% at the optimum condition (carbon tetrabromide/dioctanoyl peroxide mole ratio 2; concentration of dioctanoyl peroxide in carbon tetrachloride 0.5 mol%; reaction temperature 70°C; reaction time 24 hr). By-products of this reaction were tetradecane, caprylic acid, heptyl caprylate, bromoform and hexabromoethane.

1 緒 言

著者らは高級脂肪酸からジアシルパーオキシドを合成し、これとハロゲンまたはハロゲン化物を直接反応させて、原料脂肪酸より炭素数が一つ少ない 1-ハロゲン化アルキルを高収率で合成する研究^{1)~3)}を行なっているが、その一環として前報³⁾で報告したように、ベンゼン溶媒中でジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素を反応させて 1-臭化ヘプチルを 83.4% の高収率で合成することができた。この反応において、パーオキシドの分解によって生成するアルキルラジカルは四臭化炭素から臭素を引き抜いて 1-臭化アルキルを生成することが明らかとなった。一方 M.S. Kharasch ら⁴⁾の報告にもあるように、四塩化炭素溶媒中でジアシルパーオキシドを分解させると、同じようにアルキルラジカルによる四塩化炭素からの塩素の引抜きが起こる。本報文においては、四塩化炭素溶媒中でジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素の反応を行ない、反応生成物を検討するとともに、四塩化炭素と四臭化炭素の共存下におけるアルキルラジカルの挙動について考察した。

2 実験および結果

2.1 原 料

2.1.1 ジオクタノイルパーオキシド

前報³⁾同様つぎの反応式に従って合成し、*n*-ヘキサンをういて再結晶法により精製、純度 98% 以上のジオクタノイルパーオキシドを使用した。なお、純度は既報^{2), 5)}の改良ヨードメトリーによってパーオキシドの活性酸素量を測定して決定した。

2.1.2 四臭化炭素

前報³⁾同様つぎの反応式に従って合成し、エタノール $\text{NaOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{NaOBr} + \text{HBr}$
 $3 \text{NaOBr} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCBr}_3 + 3 \text{NaOH}$
 $\text{CH}_3\text{COCBr}_3 + \text{NaOBr} \rightarrow \text{CBr}_4 + \text{CH}_3\text{COONa}$ をういて再結晶法により精製した四臭化炭素を使用した。

2.1.3 四塩化炭素

試薬 1 級品に水酸化カリウム-エタノールの水溶液を加えて、50~60°C で 30 min 数回処理して二硫化炭素を完全に除き、充分水洗したのち塩化カルシウムを加えて脱水し、蒸留した。

2.2 四塩化炭素溶媒中における ジオクタノイルパーオキシドの分解

還流冷却器、温度計を備えた 500 ml の四ツ口フラスコにジオクタノイルパーオキシド 0.025 mol と四塩化炭素 5 mol を入れ、窒素ガスを吹き込んで容器内の空気を置換した後、窒素ガスの吹込みを続けながら 70°C で 24 hr 分解を行なった (反応装置は前報³⁾と同じ)。その間、一定時間ごとに 2 ml の反応溶液を採取し、これを既報^{2), 5)}の改良ヨードメトリーによって 0.1 *N*-チオ硫酸ナトリウム標準液の消費量を測定し、反応開始直前の測定値との比から分解率を定めた。結果を Fig.-1 に示す。

Fig.-1 Relation between the rate of peroxide decomposition and the reaction time.

反応終了後、常圧下で溶媒四塩化炭素を留去し、ついで減圧下で分留した。各留分は赤外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィー、酸定量などの方法 (2.3 に記載) により同定と定量を行なった。結果を Table-1 に示す。

Table-1 Decomposition products of dioctanoyl peroxide in carbontetrachloride.

	Yield (mol%)
1-Heptyl chloride	29.6
Tetradecane	42.0
Caprylic acid	4.6

なお、減圧分留中に昇華性の白色板状結晶が冷却管壁に析出してきたので、これを回収し、エタノールに溶かしたのち水に導いて再結晶を行ない、さらに減圧乾燥したものについて氷点降下法 (溶媒にベンゼンを使用) による分子量の測定および元素分析を行なった結果、ヘキサクロルエタンであることがわかった。結果を Table-2 に示す。

Table-2 Physical constants of hexachloroethane.

	Calcn.	Found
Melting Point (°C)	187(decompd.)	185(decompd.)
Molecular weight	236.8	233
Elementary analysis {		
C %	10.13	10.00
Cl %	89.87	89.79

2.3 四塩化炭素溶媒中における ジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素の反応

2.2 と同じ方法でジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素のモル比, 四塩化炭素溶媒中のジオクタノイルパーオキシドの濃度, 反応温度などを変えて, ジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素の反応を行なった。反応条件を **Table-3** に示す。

Table-3 Reaction conditions.

No.	Mole ratio of CBr ₄ /peroxide	Peroxide concn. in CCl ₄ (mol %)	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)
1	1.0	0.5	70	24
2	1.5	"	"	"
3	2.0	"	"	"
4	2.5	"	"	"
5	3.0	"	"	"
6	1.5	"	"	"
7	2.0	"	"	"
8	"	"	76.8	"
9	"	"	60	30
10	1.0	1.0	70	24
11	2.0	0.5	"	"

反応生成物は溶媒四塩化炭素を常圧下で留去した後, 減圧分留し, 65°C (10 mmHg) までの留分 (I) と 95~115°C (5 mmHg) の留分 (II) に分けた。留分 (I) および 1-臭化ヘプチル, 1-塩化ヘプチル, プロモホルムの赤外線吸収スペクトル (日立製 Parkin-Elmer 125 型, 4000~400 cm⁻¹) を **Fig.-2** に示す。留分 (I) の赤外線吸収スペクトルにおいて, 3000, 1100 および 700~600 cm⁻¹ 付近にそれぞれプロモホルムの特徴的な吸収が見られ, 各チャートと比較してみると留分 (I) は 1-臭化ヘプチル, 1-塩化ヘプチルおよびプロモホルムの混合物であることが予想される。そこで島津製 GC-1 B 型ガスクロマトグラフを用いて, これらの化合物の同定を試みた。**Fig.-3** にその結果を示す。

ガスクロマトグラフィーの結果, ガスクロマトグラムに現われたピークはそれぞれ同定用に用いた 1-塩化ヘプチル, 1-臭化ヘプチルおよびプロモホルムの保持時間と一致し, 留分 (I) はこれらの物質の混合物であることがわかった。また留分 (I) の各成分の定量は半値幅法によるピークの面積比と各成分の重量比がよく一致したので, この方法を用いて行なった。

Fig.-2 IR spectrum of fraction (I).

Column : DGSP (Diethylene glycol succinate polyester)
Column length : 750×4 mm
Column temp. : 160°C
Carrier gas : He
Flow rate : 39.0 ml/min

Fig.-3 Gaschromatogram of fraction (I).

Fig.-4 および **Fig.-5** に留分 (II) の赤外線吸収スペクトル (島津製 IR 27 型, 4000~700 cm⁻¹) およびガスクロマトグラムを示す。**Fig.-4** より 3500~2500 cm⁻¹ に特徴的な小吸収帯および 1710 cm⁻¹ に C=O の吸収が認められ脂肪酸の存在が予想されるが, ガスクロマトグラムでは主成分としてテトラデカンの存在が確認できた (脂肪酸はこのガスクロマトグラフィーの条件ではシャープなピークを示さず, ピークが著しくくずれて

Fig.-4 IR spectrum of fraction (II).

Column : DGSP (Diethylene glycol succinate polyester)
 Column length : 750×4 mm
 Column temp. : 180°C
 Carrier gas : He
 Flow rate : 39.0 ml/min

Fig.-5 Gaschromatogram of fraction (II).

確認がむずかしかったのを、これをメチルエステルに変えてガスクロマトグラフィーを行なった結果、カプリル酸も存在することがわかった。したがって留分(II)の各成分の定量はまず前報³⁾と同じ方法で 0.1 N-水酸化カリウム-ベンジルアルコール溶液を用いてカプリル酸の定量を行ない、残りの成分については半値幅法によるピークの面積比から定量した。以上の方法を用いて各成分の同定ならびに定量を行なった結果を Table-4 に示す。なお、各成分の収率は原料ジオクタノイルパーオキシドに対する転化率 (mol%) で表わした (プロモホルムの収率は原料四臭化炭素に対する転化率)。

また反応終了後溶媒四塩化炭素を留去したとき、反応条件によって沈殿を生じる場合があった (特に No. 6,

Table-4 Yield of reaction products (mol%).

No.	C ₇ H ₁₅ Cl	C ₇ H ₁₅ Br	C ₁₄ H ₃₀	C ₇ H ₁₅ COOH	CHBr ₃
1	5.8	20.4	22.0	28.0	35.0
2	—	33.2	14.2	41.2	39.7
3	—	33.8	6.7	47.7	37.6
4	2.4	15.6	—	33.0	17.8
5	6.0	12.8	—	37.8	17.1
6	—	42.7	30.1	14.6	13.9
7	1.9	54.1	24.6	11.4	17.8
8	—	49.0	21.8	9.8	20.4
9	—	29.2	21.6	15.7	28.2
10	4.1	20.5	17.6	17.9	24.4
11	3.4	16.3	2.4	47.4	35.9

No. 7)。これらの沈殿物を全部集めてエタノールで洗浄したのち、ベンゼンを用いて再結晶を行なったところ無色透明の結晶性物質を得た。この結晶性物質について、氷点降下法 (溶媒に二臭化エチレンを用いた) による分子量の測定および元素分析などを行なった結果、ヘキサブロモエタンであることがわかった。結果を Table-5 に示す。

Table-5 Physical constants of hexabromoethane.

	Calcn.	Found
Melting point (°C)	200(decompd.)	196(decompd.)
Molecular weight	503.5	504
Elementary analysis {		
C %	4.76	4.71
Br %	95.24	95.08

分留残分はタール状もしくは炭化してしまっているものもあったが、これらをすべて合わせて水蒸気蒸留を行ない、留出物についてガスクロマトグラフィーを行なった結果、カプリル酸ヘプチルの存在を認めた。

3 考 察

Table-4 中の No. 1~No. 5 までの実験は四塩化炭素溶媒中のパーオキシドの濃度 (0.5 mol%)、反応温度 (70°C) および反応時間 (24 hr) を一定にして、四臭化炭素とパーオキシドのモル比を変えて反応生成物の収率との関係 (Fig.-6) を調べたものである。1-臭化ヘプチルの収率は四臭化炭素とパーオキシドのモル比が 2, すなわち四臭化炭素とパーオキシドを当量反応させたとき最高収率 33.8% を示した。モル比をこれ以上増加させると 1-臭化ヘプチルの収率は著しく低下した。このことは他の反応生成物についても同様なことがいえるが、

Reaction Conditions.
 Peroxide concn. in CCl₄ 0.5 mol%
 Reaction temp. 70°C
 Reaction time 24 hr

Fig.-6 Relation between the yield of reaction products and CBr₄/peroxide mole ratio.

減圧分留の際、未反応の四臭化炭素が多いと留分と一緒に四臭化炭素が昇華してきて冷却管壁に付着し、著しく分留操作を阻害した。また各成分の全収率も著しく低下した。収率の低下は主としてこの点によるものと思われる。当量以下で反応させた場合にはこのようなことは起こらなかった。

四塩化炭素溶媒中でジオクタノイルパーオキシドを分解させた場合には 29.6% の収率で 1-塩化ヘプチルを得たが、反応系中に四臭化炭素を加えると、パーオキシドの分解によって生じたアルキルラジカルは選択的に四臭化炭素から臭素を引き抜いて 1-臭化ヘプチルを生成し、1-塩化ヘプチルの生成はほとんど認められなかった。これは C-Cl の結合エネルギー (78.5 kcal/mol)⁶⁾ と C-Br の結合エネルギー (65.9 kcal/mol)⁶⁾ の差からもうなずけることである。

つぎにカプリル酸とプロモホルムの生成をかなりの量認めたと、パーオキシドと四臭化炭素および四塩化炭素とだけの反応ではこのような大量のカプリル酸とプロモホルムの生成は予想できない。四臭化炭素とパーオキシドのモル比の増加に伴ってテトラデカンの収率が低下し、逆にカプリル酸の収率が増加していることから、著者らは使用した四臭化炭素の脱エタノール（エタノールで再結晶して精製した）が完全でなかったために四臭化炭素に付着したエタノールが水素の供給源として働いたものと考えた。そこでエタノールで再結晶した四臭化炭素をさらに真空ポンプで長時間減圧乾燥させ、No. 6 および No. 7 の実験を行なった結果、1-臭化ヘプチルの収率は増加し、カプリル酸およびプロモホルムの収率は低下した。さらに No. 11 の実験で反応系に 0.05 mol のエタノールを添加して反応を行なった結果、1-臭化ヘプチルの収率 (16.3%) は著しく低下し、逆にカプリル酸 (47.4%) およびプロモホルム (35.9%) の収率が増加した。以上の実験から、カプリル酸とプロモホルムの生成は主として四臭化炭素中に残存しているエタノールが水素の供給源となっていることがわかった。反応系中にエタノールが存在するとパーオキシドの分解によって生じる RCOO・ラジカルは CO₂ を放出してアルキルラジカルになる前に、つぎの反応式に示されるようにエタノールの α-水素を引き抜いて脂肪酸を生成し、一方アルキルラジカルによって臭素を引き抜かれて生成したトリプロメタンラジカルもラジカル同志が結合してヘキサプロメタンになる前に、エタノールの α-水素を引き抜いてプロモホルムを生成するものと思われる。

Fig.-7 Relation between the yield of reaction products and the reaction temperature.

Fig.-7 に四臭化炭素とパーオキシドのモル比が 2、四塩化炭素溶媒中のパーオキシドの濃度 0.5 mol% のときの反応生成物と反応温度の関係を示す。図からわかるように、1-臭化ヘプチルの収率は反応温度 70°C で最高となり、他の反応生成物に関しては顕著な相関関係は認められない。以上の結果から、四塩化炭素溶媒中でジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素を反応させて 1-臭化ヘプチルを合成する最適条件は、四臭化炭素とジオクタノイルパーオキシドのモル比 2、四塩化炭素溶媒中のジオクタノイルパーオキシドの濃度 0.5 mol%，反応温度 70°C および反応時間 24 hr であり、そのときの 1-臭化ヘプチルの収率は 54.1% であった。またこの反応においてはアルキルラジカルによる四塩化炭素からの塩素の引抜きはほとんど起こらず、したがって 1-塩化ヘプチルの生成はほとんど認められなかった。

確認された反応生成物から、四塩化炭素溶媒中におけるジオクタノイルパーオキシドと四臭化炭素の主反応過程を考えるとつぎのようになる。

昭和 40 年 4 月、日化会第 18 年會において発表。

(昭和 40 年 6 月 5 日受理)

文 献

- 1) 浅原, 日化会第 14 年會講演要旨集 (1961)
- 2) 浅原, 雜賀, 奥山, 油化学, **13**, 127 (1964)
- 3) 浅原, 雜賀, 中島, 油化学, **14**, 288 (1965)
- 4) M.S. Kharasch et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 526 (1941)
- 5) L.S. Silbert, D.Swern, *Anal. Chem.*, **30**, 385 (1958)
- 6) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", p. 85 (1960)