られ、アスファルテンのような天然の流動点降下剤があるていど有効に役立っている場合もあるであろう。しかし、これにはおのずから限度があり、重油の低温流動特性を改良するためには、適切な合成流動点降下剤の添加が有効であろうと推定された。

5.4 輸入A重油-Iの脱ロウ油の低温粘度について

Table-4, Fig.-8 より明らかなように、輸入A重油-Iを -20°C において脱ロウした脱ロウ油について $+5^{\circ}\text{C}$, 0°C , -10°C における粘度を測定すると、いずれの温度においてもニュートン流体であり、最も粘度特性のすぐれていたキュラソA重油とほぼ同等の低温流動性を示した。したがって、重油の低温における非ニュートン流体性はその含有ロウ分によることは明らかであり、これを改良するためには、 -20°C における脱ロウ処理が理想的である。しかし、工業的に重油の脱ロウ処理を行なうことは経済的に非常に高価につき不利である。したがって、重油の低温流動性を改良するためには、前述したように合成流動点降下剤の添加を考慮した方が有利であろう。

5.5 重油の低温流動性について

以上述べたところより明かなように、重油の寒冷地における使用を考えると、低温流動性はきわめて重要な因子である。したがって、重油の一般性状のうち、流動点の測定は大切で、これにより大よその低温流動性は予測できる。しかし、これでは不十分であり、種々の温度における粘度を Brookfield 型回転粘度計で測定すること、および -20°C におけるロウ分を測定する必要がある。また、実際の使用条件を考慮しつつ各種の温度における低温粘度を測定し、使用しうる最低温度を把握することが必要である。このことにより、種々のトラブルやクレームを予防することができる。

(昭和45年8月27日受理)

文 献

- 1) 小野山, 佐藤, 石油誌, **8** (4), 263 (1965)
- 2) 佐藤, 今泉, 石油誌, **8** (6), 432 (1965)
- 3) Z.I. Syunyaev *et al.*, *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.*, No. 1, 21 (1965)

イソプレンより二、三のテルペン系化合物の合成

須賀 恭一・渡辺 昭次・渡辺 徹・米光 正博

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町 280)

Synthesis of Terpene Compounds from Isoprene

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE, Tōru WATANABE
and Masahiro YONEMITSU

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba
University (280 Yayoicho, Chiba)

Oxidation of dimeric isoprene anions prepared in situ from isoprene and lithium naphthalene gave various terpenic alcohols which contained 3, 7-dimethyl-1, 7-octadien-3-ol, 2, 7-dimethyl-2, 6-octadien-1-ol, nerol, geraniol, 2, 7-dimethyl-2, 6-octadien-1, 8-diol, 3, 7-dimethyl-2, 6-octadien-1, 8-diol and unidentified alcohols. Carboxylation of dimeric isoprene anions gave various monobasic and dibasic terpenic carboxylic acids.

1 諸 言

テルペン化合物の合成には多くの方法が知られており、アセトン、アセチレンなどから合成する方法や、ミルセンを原料とする方法などはすでに工業化されている。テルペン化合物はほとんどすべてイソプレンが規則正しく頭尾結合をした骨格をもつものであるから、イソ

プレンからテルペン化合物を合成しようとすることは有機合成化学者にとって昔からの大きな夢であり課題であった。最近、種々の有機金属錯体を触媒としてイソプレンのオリゴメリゼーションが研究され¹⁾、多くの興味あるイソプレンオリゴマーが合成できるようになり、また塩化パラジウム触媒でイソプレンとフェノール、アセト酢酸エステルなどを反応させて新しいテルペン化合物の

合成法も報告されている²⁾。しかし、イソプレンを原料としてただ 1 回の反応で直接テルペン系のアルコール、カルボン酸などを合成する方法は報告されていないようである。著者らはすでにリチウムナフタリンによるイソプレンの二量化反応によって、イソプレンの鎖状二量体、2,6-ジメチル-2,6-オクタジエン、2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン、2,6-ジメチル-1,6-オクタジエンの混合物を高収率で合成する方法を報告したが^{3)~4)}、本研究ではこの方法をさらに発展させてイソプレン二量体を単離することなく、*in situ* で調製したイソプレン二量体アニオンの直接酸化、炭酸化などを試み種々の新しいテルペン系化合物を合成することができたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

すべての実験はよく乾燥した容器中、窒素ガス気流下で行なった。使用した試薬はすべてよく乾燥し精製して使用した。

2.2 イソプレンの二量化 および 酸化によるテルペンアルコールの合成

窒素ガス気流下、リチウム 4.2 g (0.59 mol)、ナフタリン 25.6 g (0.2 mol)、テトラヒドロフラン 300 ml からつくったリチウムナフタリン溶液に室温でイソプレン 40 g (0.59 mol) を約 6 hr で滴下した。滴下終了後、室温で約 1 hr かくはんし、ついで乾燥酸素ガスを約 5 hr ごく少量ずつ吹きこんだ。その間激しく発熱するので水冷し反応温度を約 30°C にたもった。反応混合物に水を加えて分解し、イソプロピルエーテルで抽出し、エーテル溶液は水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した残留油 61 g をシリカゲルで充てんしたカラムで液体クロマトグラフィーを行ない、*n*-ヘキサン溶出液からナフタリンとイソプレンオリゴマーの混合物 (2-2-A とする) 32 g とメタノール溶出液からテルペンアルコールを含む粘チュウ油 (2-2-B とする) 28 g を得た。

2-2-A から溶剤を大部分留去した残部を冷却してナフタリン 15 g を析出させ、残液を減圧蒸留して bp 40~90°C/3 mmHg の留分 15 g と残分 2 g を得た。この留分はガスクロマトグラフ分析でイソプレンドイマー混合物 10 g、イソプレントリマー混合物 1 g、ナフタリン 4 g の混合物であった。ダイマー混合物³⁾、トリマー混合物⁵⁾などは既報のものと一致した。ガスクロマトグラフ測定条件：カラム、Reoplex 400(20%)+Celite 545, 2 m; 温度 100°C; キャリヤーガス He 40 ml/min; *Rt* ダイマー混合物 (約 10 min), トリマー混合物 (約 30 min)。

注 1) 使用したイソプレンに対する収率。各成分の収率はガスクロマトグラフの面積比より算出した。

2-2-B は減圧蒸留して bp 65~120°C/2 mmHg のアルコール性化合物 16 g (収率 40%^{注1)}) と粘チュウなポリマー (残分) 10 g を得た。このアルコール性化合物のガスクロマトグラムを Fig.-1 に示す。ガスクロマトグラフの測定条件：カラム, LAC-2 R-446 (25%)+Celite 545, 3 m; 温度 150°C; キャリヤーガス N₂ 1 kg/cm²; 検知器 水素炎イオン化検知器。*Rt* (I 5 min, ピーク面積比 3%; II 10 min, 40%; 構造未確認物質 12 min, 15%; III 13 min, 8%; IV 14 min, 7%; V 19 min, 16%; VI 21 min, 11%)。

Fig.-1 Gaschromatogram of an alcoholic compound.

このアルコール性化合物はさらにスピニングバンド精留器で分留して (a) bp 65~70°C/2 mmHg, 収量 8 g, (b) bp 93~100°C/2 mmHg, 収量 2 g を得た。留分 (a) からは 3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン-3-オール (I) (収率 1%), 2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール (II) (収率 16%), ネロール (III) (収率 3%), ゲラニオール (IV) (収率 3%) を分取ガスクロマトグラフィーで単離できた。I はつぎの性質を示した。IR: Fig.-2, NMR: Fig.-3, MS (*m/e*): 分子イオンピーク 154。このものは常法により水素添加されて 2 mol の水素を吸収してテトラヒドロリナロールを与え、標準品と同定した。II はつぎの性質を示した。IR: Fig.-4, NMR: Fig.-5, MS (*m/e*): 分子イオンピーク 154。このものは常法により水素添加されて 2 mol の水素を吸収して、2,7-ジメチルオクタノールを与え、標準品と同定した。III, IV は標準品と同定することによりそれらの構造を確認した。

留分 (b) からは 2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1,8-ジオール (V) (収率 6%), 3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1,8-ジオール (VI) (収率 5%) を分取ガスクロマトグラフィーで単離できた。V は次の性質を示した。IR: Fig.-6, NMR: Fig.-7, MS (*m/e*): 分子イオンピーク 170。VI は次の性質を示した。IR: 3300 cm⁻¹ (OH), 1000 cm⁻¹ (OH), 830 cm⁻¹ (-CH=C-), NMR: Fig.-8, MS (*m/e*): 分子イオンピーク 170。留分 (2-2-B の a) はメタノール中 Pd-C 触媒を用いて水素添加したところ二重結合 2 個分に相当する水素を吸収した。このもののガスクロマトグラフ分析はIIの飽和化合物 (60%), テトラヒドロゲラニオール (20%), 構造未

Fig.-2 Infrared spectrum of 3,7-dimethyl-1,7-octadien-3-ol (I).

Fig.-4 Infrared spectrum of 2,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (II).

Fig.-6 Infrared spectrum of 2,7-dimethyl-2,6-octadien-1,8-diol (V).

Fig.-8 NMR spectrum of 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1,8-diol (VI).

Fig.-3 NMR spectrum of compound I.

Fig.-5 NMR spectrum of compound II.

Fig.-7 NMR spectrum of compound V.

Fig.-9 Gas chromatogram of crude methylester.

確認のアルコール体 (20%) の混合物であった。測定条件: LAC-2 R-446(25%) + Celite 545, 3 m; 温度 150°C; 水素炎イオン化検知器。

なお, 反応生成物からエーテル抽出した残りの水溶液を酸性にしたのち, 再びエーテル抽出したところ, ごく少量のカルボン酸混合物 (収量的 0.5 g) が得られたが構造は確認できなかった。

2.3 イソプレンの二量化 および炭酸化によるカルボン酸の合成

テトラヒドロフラン中金属リチウム 1.3 g, ナフタリ

ン 10 g からつくったリチウムナフタリン溶液に室温でイソプレン 10 g をゆっくりと加え, さらに室温で約 2 hr かくはんした。反応溶液を粉碎したドライアイス上に注ぎ一晩放置して炭酸化した。水酸化カリウム水溶液を加えてから不溶性部分をイソプロピルエーテルで抽出した。このエーテル溶液 (2-3-A とする) は水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。もとの水溶液は塩酸で酸性にしてから遊離したカルボン酸をイソプロピルエーテルで抽出した。エーテル溶液 (2-3-B とする) は水洗後乾燥した。2-3-A からはイソプレン二量体混合物約 2 g

Table-1 Fractional distillation of crude methyl ester.

Fraction No.	bp (°C/mmHg)	Yield (g)	n_D^{25}
1	~ 86/13	0.5	1.4858
2	86~ 89/13	0.5	1.4857
3	89/13	0.5	1.4588
4	89/13	0.5	1.4617
5	89~ 92/13	0.5	1.4618
6	92~ /13	0.5	
7	~122/ 6	1.5	1.4895
8	122~133/ 6	3.0	1.4868
9	109~110/ 3	1.0	1.4801
10	110~128/ 3	0.5	1.4788

を得た。このものは実験の部、項目 2・2 で述べた留分 2-2-A とほとんど同一の組成を示した。2-3-B からはエーテルを留去して粗カルボン酸混合物を得た。このままでは分析しにくいので、メタノールと微量の硫酸を加え常法によってメチルエステル化を行ない粗メチルエステル 5 g (bp 50~150°C/3 mmHg, 収率 50%) を得た

Fig.-10 Infrared spectrum of methyl 2-isopropenyl-6-methyl-5-heptenoate (VII). **Fig.-12** Infrared spectrum of methyl 3,8-dimethyl-3,7-nonadienoate (VIII). **Fig.-11** NMR spectrum of compound VII. **Fig.-13** NMR spectrum of compound VIII.**Table-2** The spectral data of the reaction products.

Compound	NMR (δ , ppm)	IR (cm^{-1})	MS (m/e)	Other properties	Yield (%)
 (I)	1.3 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$) 1.55 (6 H, m, $\text{-CH}_2\text{-}$) 1.65 (1 H, s, -OH) 1.7 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{-}$) 4.8 (2 H, s, $\text{-}\dot{\text{C}}\text{=CH}_2$) 6.3-5.0 (3 H, -CH=CH_2)	3300(OH) 1100($t\text{-OH}$) 890($\text{-}\dot{\text{C}}\text{=CH}_2$) 920, 1000(-CH=CH_2)	154 (parent peak)	Quantitative hydrogenation required two molar equivalents of hydrogen to give tetrahydrolinalool.	1

Compound	NMR (δ , ppm)	IR (cm^{-1})	MS (m/e)	Other properties	Yield %
(II)	CH_3 1.7 (3 H, s, $-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$) 1.8 (6 H, s, $(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{CH}-$) 3.7 (1 H, s, OH) 4.2 (2 H, s, $-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OH}$) 2.15 (4 H, $-\overset{ }{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) 5.0 (1 H, $-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$) 5.4 (1 H, $-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$)	3300(OH) 1000(p -OH) 830($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	154 (parent peak)	Quantitative hydrogenation required two molar equivalents of hydrogen to give 2, 7-dimethyl-octanol.	16
(V)	1.65 (6 H, CH_3-) 2.05 (4 H, $-\text{CH}_2-$) 3.6 (2 H, OH) 3.95 (4 H, s, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 5.2 (2 H, $-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	3300(OH) 1000(OH) 830($-\overset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$)	170 (parent peak)		6
(VI)	1.65 (3 H, CH_3-) 1.70 (3 H, CH_3-) 2.05 (4 H, $-\text{CH}_2-$) 3.6 (2 H, OH) 3.95 (4 H, triplet, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 5.2 (2 H, $-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	3300(OH) 1000(OH) 830($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	170 (parent peak)		5
(VII)	1.7 ($\text{CH}_3-\overset{ }{\text{C}}=$) 1.9 ($-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=$) 3.6 ($-\text{COOCH}_3$) 4.8 ($-\overset{ }{\text{C}}=\text{CH}_2$) 5.1 ($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	1740($-\text{CO}-\text{O}-$) 800($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$) 890($-\overset{ }{\text{C}}=\text{CH}_2$)			5
(VIII)	1.7 ($\text{CH}_3-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.0 ($-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.90 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$, singlet) 3.6 (COOCH_3) 5.25 ($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	1735($-\text{CO}-\text{O}-$) 800($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)			12
(IX)	1.7 ($\text{CH}_3-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.0 ($-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.95 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$, doublet) 3.6 ($-\text{COOCH}_3$) 5.25 ($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	1735($-\text{CO}-\text{O}-$) 800($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)		Quantitative hydrogenation required two molar equivalents of hydrogen to give methyl tetrahydro homogeraniate.	12
Compound (X)	1.75 ($\text{CH}_3-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.05 ($-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=$) 2.95 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$) 3.65 ($-\text{COOCH}_3$) 5.3 ($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)	1730($-\text{CO}-\text{O}-$) 810($-\text{CH}=\overset{ }{\text{C}}-$)		Quantitative hydrogenation required two molar equivalents of hydrogen. Saponification value 230 (Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{COOCH}_3)_2$, 220)	10

The elemental analyses of these compounds agreed with calculated data.

マトグラフィーの測定で各種成分の複雑な混合物でそれらを単離し構造を確認することはできなかった。留分9からは2,6(および2,7)-ジメチル-2,6-オクタジエン-1,

8-ジカルボン酸ジメチル(X) (収率 10%) と推定されるジエステルを分取することができた。Xは次の性質を示した。IR : 1730 cm^{-1} ($-\text{CO}-\text{O}-$), 810 cm^{-1} ($-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-$),

NMR (δ , ppm): 1.75 ($\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{I}}{\text{C}}=$), 2.05 ($-\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{I}}{\text{C}}=$), 2.95 ($-\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$), 3.65 ($-\text{COOCH}_3$), 5.3 ($-\text{CH}\overset{\text{I}}{\text{C}}-$), 常法による水素添加は二重結合 2 個分に相当する水素を吸収した。ケン化価 230 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{COOCH}_3)_2$ としての計算値 220)。ガスクロマトグラフィーはつぎの条件で測定した。カラム: Reoplex 400(20%)+Celite 545, 3 m; 温度: 187°C; キャリヤーガス: He 40 ml/min, Rt: VII 7 min; VIII 8 min; IX 8.5 min; X 20 min。

2.4 イソプレンの二量化およびシリルメチル化

テトラヒドロフラン中で調製したリチウムナフタリン溶液 (リチウム, 0.2 mol) にイソプレン 0.2 mol を室温で滴下して二量化反応を行ない, ついでモノクロトリメチルシラン 0.2 mol を室温に加えてシリルメチル化を行なった。反応混合物を常法通り処理して bp 100~180°C/5 mmHg の油分 22 g を得た。このものを再蒸留してイソプレン二量体のモノシリル化物 (2-4-A) (bp 50°C/5 mmHg, 収量 7 g, MS (m/e): 210) とイソプレン二量体のジシリル化物 (2-4-B) (bp 84°C/5 mmHg, 収量 10 g; MS (m/e): 282) を得た。(2-4-A) と (2-4-B) は詳しい構造は決定できなかったが, MS の測定からそれぞれイソプレン二量体のモノシリル化物, ジシリル化物と推定した。

2.5 分析機器

赤外線吸収スペクトルは日本分光 (株) 製 IRS 赤外分光光度計, 核磁気共鳴スペクトルは日本電子 (株) 製高分解能 4H100 型核磁気共鳴装置, 質量スペクトルは日立製作所製日立二重収斂質量分析計 RMU-2 E, ガスクロマトグラフ分析は島津 GC-3 AF 型装置, 分取ガスクロマトグラフは島津コタキ GU-12 型装置を用いてそれぞれ測定した。なお, 新化合物のスペクトルデータは Table-2 にまとめて示した。

3 結果と考察

著者らはリチウムナフタリンを用いるイソプレンの二量化反応を報告したが³⁾, 本反応でイソプレンを二量化後トリメチルクロルシランを反応させたところ, 実験の部に示したようにイソプレン二量体のモノシリル化物とジシリル化物が主反応生成物として得られた。この反応はすでに報告されているナトリウムナフタリンによるブタジエンの二量化反応⁶⁾とあわせ考えると, おそらくイソプレンのラジカルアニオンの二量化によるイソプレンダイマージアニオンとモノアニオンが生成しているためと推定される。したがってリチウムナフタリンの二量化反応後, 反応生成物を直接酸素ガスで酸化したり, あるいはドライアイスで炭酸化することによりグリコール, 二塩基酸のほかにはテルペンアルコール, テルペンカルボン酸が合成できるものと考えて本研究を行なった。

室温でイソプレン 1 mol, リチウム 1 mol から *in situ*

で作ったイソプレンダイマージアニオンのテトラヒドロフラン溶液に, 室温に保ちながら直接乾燥酸素ガスを徐々に通じたところ, はげしく発熱し反応溶液は黒緑色から黄カッ色に変色した。水を加えて分解し常法通り処理して約 30~40% の収率でテルペンアルコール成分 (収率 29%) とグリコール成分 (収率 11%) を得た。テルペンアルコール成分は数成分の混合物であったので Pd-C を用いて水素添加したところ二重結合 2 個分に相当する水素を吸収してテトラヒドログラニオール (20%) を含む飽和アルコール体を与えることから, イソプレンが 1,4-結合したいわゆるテルペンアルコールとその他の C_{10} -アルコールの混合物であることを知った。分別蒸留, 分取ガスクロマトグラフィーなどを組み合わせて 3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン-3-オール (I) (収率 1%), 2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール (II) (収率 16%) を単離確認し, またネロール (収率 3%), ゲラニオール (収率 3%) を標準品と同定することにより確かめた。しかし, 残りの構造未確認のアルコール混合物は単離確認できなかった。またグリコール成分は分取ガスクロマトグラフィーで単離後, IR, NMR などの結果から 2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1,8-ジオール (V) (収率 6%) と 3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1,8-ジオール (VI) (収率 5%) を主成分とするグリコール体の混合物と考えられる。

同様にしてリチウムナフタリンとイソプレンの反応生成物をドライアイス片上に注いで炭酸化を行ない, 常法通り処理して粗カルボン酸 (収率 40~50%) を得た。カルボン酸のままでは分析が困難なので常法によりメチルエステルにし, 分留して Table-1 に示す結果を得た。本反応で副生する炭化水素は実験の部に示すように鎖状二量体であることから, 生成したカルボン酸も鎖状であると推定した。得られたモノカルボン酸はおもに三成分からなり, それぞれ 2-イソプロペニル-6-メチル-5-ヘプテン酸メチル (VII) (収率 5%), 3,8-ジメチル-3,7-ノナジエン酸メチル (VIII) (収率 12%), 4,8-ジメチル-3,7-ノナジエン酸メチル (IX) (収率 12%) の混合物であることを確かめた。高沸点留分はいずれも各種二塩基酸ジメチルエステルの複雑な混合物で, 各成分を完全に単離することはできなかったが, それらのうちジメチ

Table-3 The effect of temperature on carboxylation of isoprene.

Temperature (°C)	Monobasic acid yield (%)	Dibasic acid yield (%)
20	28	17
0	12	18
-20	10	20
-40	7	25
-60	6	38

ル-2,6-オクタジエン-1,8-ジカルボン酸ジメチル(X)
(収率 10%)は確認できた。

イソプレンとリチウムナフタリンの反応を種々の温度で行ない、ついでドライアイスで炭酸化を試み Table-3 に示す結果を得た。Table-3 から明らかなように $-40^{\circ}\text{C}\sim-60^{\circ}\text{C}$ のような低温での二量化反応からの炭酸化では二塩基酸が生成しやすく、 $+20^{\circ}\text{C}$ のような室温に近い温度では一塩基酸の割合が多い。このことは低温では二量体ジアニオンが多く生成し、室温では二量体モノアニオンが多く生成しているものと推定される。したがって本研究のように室温で二量化したのち酸化あるいは炭酸化するとイソプレン二量体に水酸基あるいはカル

ボキシル基が1個導入された一官能性化合物が得られやすいと考えられる。

(昭和45年9月1日受理)

文 献

- 1) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, Y. Ohsawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2425 (1966)
- 2) J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4075 (1965)
- 3) 須賀, 渡辺, 藤田, 渡辺, 油化学, **19**, 1090 (1970)
- 4) 須賀, 渡辺, 藤田, 国吉, 油化学, **18**, 878 (1969)
- 5) K. Suga, S. Watanabe, H. Kikuchi and T. Watanabe, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2619 (1968)
- 6) 平岡, 高瀬, 御園生, 油化学, **12**, 335, 343 (1963)

α -オレフィンスルホン酸塩-タンパク質 複合体の血清学的研究

飯 森 正 秀・牛 山 志 津 子

ライオン油脂株式会社研究所 (東京都江戸川区平井3丁目)

Serological Studies on Alpha-Olefin Sulfonate-Protein Complexes

Masahide IIMORI and Shizuko USHIYAMA

Research Department, Lion Fat & Oil Co., Ltd. (3-chōme, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

The complex (HA) of sodium α -olefin sulfonate (AOS) and human serum albumin (HSA) were prepared by mixing each component dissolved in water (AOS/HSA-1/2), dialysing the mixture over night against water and centrifuging off the precipitant. HSA used was previously purified with ethanol (Korner's method) and then with active carbon in acidic medium. The formation of HA was confirmed qualitatively by the measurements of mobility and color reaction.

The complex containing 30 mg of total protein was injected in rabbit by both subcutaneously and intravenously during the period of $2\frac{1}{2}$ months. According to the ordinary precipitin reaction, authors found only 0 or 2' positive reactions in HA-anti HA system against 3' or 3 positive reactions in HSA-anti HSA system, and no reactions in AOS-anti HA and AOS-anti AOS systems respectively.

1 諸 言

α -オレフィンスルホン酸塩(AOS)は、近年の合成洗剤のソフト化の要望に応じて開発された界面活性剤で、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)とともに一般家庭用あるいは工業用洗浄剤として重要なものである。LASについてはすでに多くの生化学的な実験研究とともに血清学的な検討もなされている¹⁾。スルホン基または硫酸エステル基を有する界面活性剤とタンパク質の相互作用によって複合体が生ずることは青木の論説²⁾

に詳しいが、本報ではスルホン基をもつ界面活性剤であるAOSとヒト血清アルブミン(HSA)を用いて複合体の形成の検討およびその複合体を免疫方法によってウサギに投与した場合の血清について抗原抗体反応の有無を検討した結果について報告する。

2 実 験

HSAはKorner法³⁾によって抽出精製しさらにpH 3に調整して活性炭で冷所1hr脱脂処理を行なったのちろ過、ろ液をpH 7にもどして精製し凍結乾燥した