- 7) W. Theilacker, H. Wessel, *Ann. Chem.*, **703**, 34 (1967)
- 8) M. Okahara, T. Ohashi, S. Komori, *J. Org. Chem.*, **33**, 3066 (1968)
- 9) T. Ohashi, M. Sugie, M. Okahara, S. Komori, *Tetrahedron*, **25**, 5349 (1969)
- 10) C.E. Boozer, J.W. Moncrief, *J. Org. Chem.*, **27**, 623 (1962)
- 11) S. Winstein, W.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 104 (1936)
- 12) W.G. Young, *J. Am. Soc.*, **62**, 311 (1940)
- 13) M.S. Kharasch, *J. Org. Chem.*, **1**, 393 (1936)
- 14) C.D. Hurd, R.W. Mcnamee, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1648 (1932)
- 15) W.M. Lauer, R.M. Leekley, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3045 (1939)
- 16) F.E. King, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 982
- 17) Dormael, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **52**, 107 (1943)
- 18) L. Bateman, J.I. Cunneen, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 941
- 19) M.S. Kharasch, A.F. Zavist, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3526 (1948)
- 20) F.R. Maro, C. Walling, *Chem. Revs.*, **27**, 400 (1940)

α-オレフィンの精製とスルホン化反応における 着色原因の考察

森 昭・永山 升三・岡田 広司

ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井3丁目)

Purification of α-Olefins for Removing Colored Substances in Sulfonation Process

Akira MORI, Masuzo NAGAYAMA and Hiroshi OKADA

Lion Fat and Oil Co., Ltd., Research Department (3-chome, Hirai, Edogawaku, Tokyo)

Commercial α-olefins, used as a raw material for α-olefin sulfonates (AOS) which are new and promising active ingredient of synthetic detergents, may be furnished by thermal cracking of petroleum wax and Ziegler's ethylene polymerization.

α-Olefins obtained from wax cracking contain impurities which give so intensively colored products that bleaching is required, in the sulfonation process with gaseous sulfur trioxide.

An effective treatment was attained for removing impurities from the α-olefin feed by mixing with urea to form adduct followed by the separation from the impurities. The separated impurities were identified by chromatography as cyclic compounds composed of more than 140 components. When the cyclic compounds were treated with sulfuric acid, an intensive coloration was observed.

As an another procedure for removing these impurities, the treatment with Friedel-Crafts catalyst such as anhydrous ferric chloride or boron trifluoride, was also promising.

1 緒 言

ワックスの熱分解、エチレンの重合などにより得られた α-オレフィン (AO) は、工業的に無水硫酸 (SO₃) による連続スルホン化法でスルホン化することにより、生分解性の界面活性剤になる^{1)~3)}。

このような工業原料、とくにワックスの熱分解による AO はスルホン化のさいに、副反応を生じないように充分注意しても著しい着色が起こる。AO と SO₃ の反応を回分式反応で行なうと著しい着色を生ずることは、先に Marquis ら⁴⁾が報告しているが、AO の品質によって

は、連続式反応においてもかなり着色し、強度の漂白剤による脱色処理が必要となる。

ここではこの着色の防止について研究し、α-オレフィン中の不純物との関係を考察し、さらにその除去の方法を検討した。

先に永井ら⁵⁾は、AO 中の 1-アルケン⁶⁾の定量ならびに不純物の分析について、ガスクロマトグラフィー (GLC) と赤外線吸収スペクトルにより検討し、市販 AO の中にはかなりの量の不純物を含有していることを報告している。

本報告においては、純粋に合成された 1-アルケン

原料とすると、スルホン化反応においてほとんど着色しないという著者の知見に基づき、市販のワックス熱分解法による AO を中心に、その不純物組成と α -オレフィンスルホン酸塩 (AOS) の着色との関係を調べた。その結果、着色の原因成分は尿素付加化合物を生成せず、その組成はかなり複雑で GLC により 140 種以上に分別されることが明らかにされ、とくに置換基をもつが極性物質ではない環状化合物がスルホン化の過程で着色物質に変化することが認められた。またエチレン重合による AO に含まれる不純物、すなわちビニリデン型オレフィンや内部オレフィンは着色に関係なく、したがってこの AO のスルホン化生成物はほとんど着色しないことが確かめられた。

ワックスの熱分解による AO 中の不純物は、低温での無水塩化鉄、三フッ化ホウ素による処理でスラッジ状の生成物を与え、口過または蒸留により分別し得ることが認められ、工業的に有利に淡色な AOS を得ることができることが明らかとなった⁹⁾。

1 実 験

2.1 試 料

ワックスの熱分解による AO としては、Chevron Chemical Co., (U.S.A.) の C_{15~18}AO, またエチレンの重合による AO は Gulf Oil Corp., (U.S.A.) の C₁₄AO の市販品を使用した。

それらの物理性状を **Table-1** に示す。

また GLC による炭素鎖長分布測定結果を **Table-2** に示す。

ワックスの熱分解による AO は C_{15~18} に主成分があり、エチレン重合の AO は C₁₄ がほとんどであるが、成分のタイプ分析の結果、**Table-3** の末精製 AO の欄に示すとおり、前者は枝分れおよび環状の不飽和化合物を含んでいるのに対し、後者はビニリデン型のオレフィ

ンを含有している。

2.2 実験方法

2.2.1 着色判定方法

永山ら¹⁾の報告に記載した薄膜流下型反応器を使用し、SO₃/AO の mol 比を 1.2 とし、とくに着色の傾向を判断するためにパイプ状反応器の中央部における温度を 80°C となるよう、ジャケット部に温水を通じて調節してスルホン化を行なった。スルホン酸はただちにカセイソーダにて中和し、オートクレーブ中で 160°C, 20 min 加熱して、サルTONを安定なスルホン酸塩に変えた後、色調の測定を行なった。

なお簡易な予備試験方法として硫酸による着色試験法を併用した。すなわち試料 AO 10 ml を試験管にとり、室温にて硫酸 (試薬特級) 0.02 ml を加え振とうし、ただちにその呈色試料をガードナー比色計を用いて比色する。この値はワックス熱分解による AO のように着色しやすい試料に対しては、スルホン化による着色試験の目安として適している。

2.2.2 測色方法

AOS ナトリウム塩の 5% 水溶液を調製し、分光光度計 (日立製作所製 PU-2 型) で、1 cm ガラス製セル、スリット幅 0.05 mm, 波長 420 m μ で測定した吸光度の値を 1000 倍して表示した。

2.2.3 ガスクロマトグラフ (GLC)

既報⁹⁾の方法に準じユーコン LB-550 X をコーティングしたキャピラリーカラムを用い、日立製作所製 F 6-D 型ガスクロマトグラフにより、またピーク面積の測定は Infotronics CRS-11 HBS/42 インテグレーターを用いた。

2.2.4 尿素付加による分別

乾式法によった。尿素 60 g, メタノール 32 g, イソオクタン 120 g (いずれも試薬特級), AO 17.5 g を 25°C, 1 hr, かくはんし、生成した尿素付加物を吸引口過し、さらにイソオクタン 400 ml を用いて洗浄する。

得られた口過物を 300 ml の水と加温して精製 AO を回収する。さらに分別を完全にするため、必要に応じて口液より集めた成分について本操作を繰り返した。

2.2.5 薄層クロマトグラフ (TLC)

尿素付加により分別された AO 中の不純物成分を、さらに JIS K-2536/1960 の方法により、シリカゲル東海化学 (株) 製、100~200 mesh) を吸着剤、イソプロ

Table-1 Physical properties of α -olefins.

	Specific gravity (d_4^{25})	Refractive index (n_D^{25})	bp (°C/mmHg)	mp	Bromine number	
					Calcd.	Found
C _{15~18} AO (wax cracking)	0.7839	1.4331	—	4.4	—	74.0
C ₁₄ AO (ethylene polymerization)	0.7677	1.4362	81/2	-13.3	81.4	82.8

Table-2 Distribution of carbon chain length in α -olefins.

	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	Mean M.W.
C _{15~18} AO (wax cracking)	0.5		1.7	29.5	29.7	25.4	14.1	0.9	227
C ₁₄ AO (ethylene polymerization)	0.8	0	98.8	0	0.4	0	0	0	196

パノール(試薬特級)を展開剤として、飽和炭化水素分、不飽和炭化水素分、芳香族炭化水素分に分離し、各区分をさらに Killer らの方法⁷⁾により TLC で分別と確認試験を行なった。すなわち、シリカゲル(E. Merk A.G. 西ドイツ 記号 GF 254)を 0.25 mm の厚さとした薄層に、展開剤としてシクロヘキサン、発色剤として五塩化アンチモン⁸⁾の四塩化炭素溶液を用い、試料の点着量は 100 μ とした。これにより Killer らの知見に基づき発色の色相をモデル物質と比較することによりタイプの判断ができる。

2・2・6 モレキュラーシーブによる分別

Union Carbide Corp. (U.S.A.) 製のモレキュラーシーブ 3A, 5A, 10X, 13X, のそれぞれを、乾燥した窒素気流下に加熱して活性化し、ただちに AO の吸着精製に用いた。

3 結果および考察

3・1 各種精製法の比較

ワックス熱分解法による AO を尿素付加およびモレキュラーシーブ精製したもの、ならびにエチレン重合による AO を尿素付加精製したものの GLC 分析結果、および AOS の着色試験についての結果を Table-3 に要約した。

Table-3 の結果よりつぎのことが明らかである。すなわちワックスの熱分解による AO では、尿素と付加化合物を形成しない成分に着色原因物質が集約される。モレキュラーシーブによる処理では孔径が大きくなるとともに(とくに 13X)スルホン化により着色されにくくなる傾向が見られる。この場合、枝分れおよび環状オレフィン成分は、尿素処理の場合ほど減少していないが、GLC のピーク形状がいくらか変化しており、異物質へ

の変化も考えられたが、それ以上の追及はできなかった。一方エチレンの重合による AO では、尿素付加による精製効果はほとんどない。このものは未精製の場合にもスルホン化による着色の傾向は少なく、とくに漂白剤の処理後においては精製試料との差異はまったく認められなかった。これらの GLC の結果より、ジオレフィンやビニリデン型のオレフィンは AOS の着色に関係していないと結論される。

3・2 ワックス熱分解 AO 中のスルホン化による着色成分の検索

ワックスの熱分解による AO を尿素処理し、包接化合物を形成しない成分について同様な操作を合計 3 回繰り返して試料とした。

このものの GLC 分析により、保持時間から推定して元の AO と同様の炭素数分布であるが、約半量は枝分れまたは環状の不飽和化合物より成ることが認められた。また窒素、イオウの元素分析値はそれぞれ 0.1% 以下であった。採取された成分は原料の AO に対して 9.6% に相当するが、さらにカラムクロマトグラフィーにより飽和炭化水素、不飽和炭化水素および芳香族炭化水素に分別を試みた。すなわち JIS K-2536/1960 の方法により試薬級の *n*-ドデカン、1-ドデセン、1,6-ジメチルナフタリンを 1:1:1 に配合し、ケイ光指示薬吸着法により吸着層の長さを測定することにより配合比が求められることを確かめ、この方法を用いて成分混合比を測定した。おのおのの成分比を AO 当たりの % で表示した結果を Table-4 に示した。ここでカッ色成分とした不飽和環状成分 A は、原料 AO 自体を黄色に着色させている成分であるが、ケイ光指示薬による分離層の外観は不飽和環状成分 B と TLC 分析の結果主成分は同一であることが Fig.-1 よりわかる。

同様の方法に従いケイ光指示薬を添加せずに分別し、それぞれの相当部分を集めてエタノールにより溶離して得た成分について、ヨウ素価の測定、硫酸による着色試験を試みた結果を Table-4 にあわせて記載した。

オレフィン成分、すなわち非環状の枝分れオレフィンが主成分と考えられる部分は GLC により 110 の成分に分別されるが、Table-4 に示した硫酸着色試験の結果より着色には直接関係がなく、不飽和の環状化合物成分が着色の原因となっていることがわ

Table-3 Purification of α -olefins and coloration of α -olefin sulfonates.

	C ₁₅ ~18AO (wax cracking)						C ₁₄ AO	
	Un-purified	Purified by urea adducts method	Purified by Molecular Sieve adsorption				Un-purified	Purified by urea adducts method
			3A	5A	10X	13X		
Paraffin (%)	1.6	1.7	—	—	—	1.8	3.1	2.9
Diolen (%)	6.8	5.5	—	—	—	6.4	0	0
Branch & cyclic (%)	5.3	0.1	—	—	—	3.5	0	0
Vinylidene (%)	0	0	—	—	—	0	2.9	2.3
1-Alkene (%)	86.0	92.5	—	—	—	87.9	94.0	94.8
Inner olefin (%)	0.3	0.1	—	—	—	0.4	—	—
Coloring by H ₂ SO ₄ (Gardner color value)	>18	2	>18	18	12	7	2	1~2
AOS color (5% aq. soln.)	1030	129	—	—	—	470	285	127
AOS color after bleaching (1% NaClO)	183	10	—	—	—	50	22	25

Table-4 Compositions of impurities separated from urea-treated C₁₅₋₁₈AO fraction.

	Contents per C ₁₅₋₁₈ AO (%)	I.V.	Coloring by H ₂ SO ₄ (Gardner)
Unsaturated cyclic component A (Brown colored)	1.1	143.2	>18
Unsaturated cyclic component B	0.6	161.3	>18
Olefins	7.9	120.2	5
Total no urea adducts fraction	9.6	137.9	>18
C ₁₅₋₁₈ AO	100.0	119.1	>18

Fig.-1 TLC chromatogram of impurities separated from urea-treated C₁₅₋₁₈AO fraction.

かる。この成分はヨウ素価測定の結果、高い不飽和度を示しており、GLC の結果では 144 個のピークが認められてかなり複雑である。

TLC による分析結果を **Fig.-1** に示す。

R_f 値の最も大きい 0.8 の部分は非環状の炭化水素で、また少量であるが R_f 値 0.1 以下または原点に止っている成分は極性物質であり、 R_f 値 0.3~0.7 の範囲に五つに分別されたものが芳香族系の化合物で、 R_f 値の小さいものほど多環化合物であることが、Killer ら⁷⁾の研究より推定される。

同一の条件での R_f 値が 0.1 以下で、沸点が AO に近い物質をいろいろな芳香族化合物について調べたところ、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、*p*-フェニルフェノール、*o*-キシレノール、アントロン、*p*-ベンゾキノン、ベンゾフラン、アセトフェノン、カルバゾール、 β -ナフチルアミン、ベンジジン、ベンズチアゾール、インデンなどが見いだされた。この中インデンを除いた他の物は、いずれも極性基を有する化合物である。また Killer らの知見でも同様の TLC 条件下で R_f 値の低い物質は極性基を有することを示しており、われわ

れの結果と一致する。

本研究で用いてきた AO 不純成分には、この R_f 値を示す成分はかなり少ない。このことより、AO を直接、吸着白土、活性アルミナ、シリカゲル、イオン交換樹脂、吸着樹脂により処理しても、AO 自体の脱色効果はあるが、その AOS はいずれも着色し着色原因物質を除去し得ないという結果を説明できる。

R_f 値が 0.3~0.7 を示す物質としてはつぎのようなものがあげられる。同時に五塩化アンチモンによる発色色相を示すと、1,6-ジメチルナフタリン (紫色 $R_f=0.44$)、フェナントレン (カッ色 $R_f=0.34$)、アセナフテン (紫色 $R_f=0.46$)、アセナフチレン (カッ色 $R_f=0.43$)、フルオレン (黄色 $R_f=0.35$)、ジフェニル (黄色 $R_f=0.36$)、1,1-ジフェニルエチレン (空色 $R_f=0.44$) などがある。

TLC で分別された不純各成分の紫外線吸収スペクトルは、 R_f の低い成分では 270, 230 m μ 付近に吸収を示し、 R_f の高い成分では 240 m μ 以下と 250~320 m μ の広範囲に吸収帯をもつ。また不飽和環状化合物成分の赤外線スペクトルでは、A, B 両部分ともに 1603, 1500 cm⁻¹ にフェニル、965 cm⁻¹ に *trans* 型二重結合の存在を示す吸収が認められるほか、原料の AO に比較して $-(CH_2)_n-$ の 720 cm⁻¹ の吸収が小さく、長鎖炭化水素基がより少ないことが認められる。

以上の結果から、AO のスルホン化における着色の原因となる成分は、1~2 環以上の環状不飽和化合物と、メチレン基を含む置換基を有する無極性の化合物より成り、それらがスルホン化反応において起こる副反応、たとえば酸化、環化などにより着色化合物に変化すると考えられる。

3.3 塩化鉄、三フッ化ホウ素による精製

原料 AO をフリーデルクラフツ触媒存在下で反応させて、着色原因成分をスラッジ化して分別する方法について検討した。

Table-5 Treatments of AO with FeCl₃ and the coloration with H₂SO₄. (Gardner color value)

Time	Temp.	30°C	40°C	50°C	70°C
1 hr		11	13	10	13
3		11	9	12	9
6		8	7	11	11
10		7	7	7	11
24		5	5	6	5
48		3	4	4	5
1 week		2	—	—	—

Table-6 Treatments of AO with $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ and the coloration with H_2SO_4 .
(Gardner color value)

Time	Temp.	20°C	30°C	40°C	50°C	70°C
1 hr		12	8	8	5	7
3		6	3	3	5	5
6		5	6	2	2	3
10		5	5	1	3	2
24		3	2	2	1	2
48		5	5	2	2	2

Table-7 Purification of α -olefins (with Friedel Craft's catalyst) and the color of AOS.

	FeCl_3 (2%) 30°C 48 hr	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (2% as BF_3) 30°C 24 hr
Branch & cyclic (%)	1.9	2.3
1-Alkene (%)	91.1	90.2
Inner olefin (%)	0.5	0.7
Diolefin (%)	5.3	5.4
Paraffin (%)	1.2	1.4
AOS color (5% aq. soln.)	422	465
AOS color after bleaching (1% NaClO)	30	34

Table-5 に塩化鉄 (対 AO 2% 添加) による処理の結果を示す。いずれも処理後水洗, 蒸留した後, 硫酸着色試験により判定した。

この結果より比較的低温での長時間処理が良いことがわかる。なおこの条件下では赤外線吸収スペクトル分析による 965 cm^{-1} の *trans* 型オレフィンの吸収増加はなく, AO の異性化はまずないと考えられる。

Table-6 に三フッ化ホウ素 エーテラートによる処理の結果を示した。この表で二重線より右下の部分は, いずれも赤外線スペクトル分析の結果 965 cm^{-1} の吸収が増大しており, 異性化により内部二重結合オレフィンが生成していることを示している。

これらの処理 AO の GLC 分析およびスルホン化の結果は **Table-7** に示す通りで, **Table-3** の未精製 AO と比較し 1-アルケンが増加し, 枝分れ, 環状の不飽和成分が半減しており, ジオレフィンも減少して精製の効果が認められる。

スルホン化の結果も着色性が改善され, 容易に漂白も可能で, 工業的に有利に適用できよう。

終わりに本研究を行なうにあたり 御協力いただいた 研究部分析チームの方々に厚く感謝するとともに, 有益な助言をいただき, また本論文の発表を許可された ライオン油脂株式会社専務取締役 富山新一博士に感謝致します。

(昭和 45 年 10 月油化学討論会・仙台において発表)

(昭和 45 年 10 月 15 日受理)

文 献

- 1) 永山, 岡田, 森, 富山, 工化, **72**, 2248 (1969)
- 2) 山根, 永山, 柏, 桑村, 安藤, 森, 工化, **73**, 723 (1970)
- 3) 大場, 森, 富山, 油化学, **17**, 628 (1968)
- 4) D.M. Marquis, S.H. Sharman, R. House, W.H. Sweeney, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 607 (1966)
- 5) 永井, 橋本, 山根, 森, 工化, **73**, 505 (1970)
- 6) Lion Fat and Oil Co., *Neth.* 6,907,558
- 7) F.C.A. Killer, R. Amos, *J. Inst. Petrol.*, **52**, 315 (1966)

ノ ー ト

タ ム シ バ の 種 子 の 構 成 成 分

広 瀬 正 克

立教大学理学部有機化学教室 (東京都豊島区西池袋 3)

The Constituents of the Seed of *Magnolia salicifolia* Maxim.

Masakatsu HIROSE

Organic Laboratory, Department of Chemistry, Rikkyo University,
(3. Nishi-ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo)

In the previous paper, author reported on the constituents of the seed of kobushi (*Magnolia kobus* DC.), but there is no report on the constituents of the seed of tamushiba (*Magnolia*