β 位にイオウを含むアルカンスルホン酸塩の合成

Strecker 反応に及ぼす β -チオ, β -スルフィニルおよび β -スルホニル基の影響

池田 功・福井哲夫・松井 明・岡原光男・小森三郎

大阪大学工学部応用化学科 (吹田市山田上)

Synthesis of Alkanesulfonate having Sulfur in the β -Position of Alkyl Group

Influences of β -Thio, β -Sulfinyl and β -Sulfonyl Group on Strecker Reaction

Isao IKEDA, Tetsuo FUKUI, Akira MATSUI, Mitsuo OKAHARA and Saburō KOMORI

Faculty of Engineering, Osaka University (Yamada, Suita, Osaka)

Synthesis of β -chloroethyl alkyl sulfide via higher alkanesulfinyl chloride and Strecker reaction of the β -chloroethyl alkyl sulfide, β -chloroethyl alkyl sulfoxide, and β -chloroethyl alkyl sulfone were studied.

The sulfone derivative reacted almost quantitatively to give alkanesulfonylethanesulfonate under following condition; 1.2 moles of saturated aqueous solution of sodium sulfite to one mole of the chloride, 100°C, 2 hrs. Under this reaction condition, dodecyl chloride gave no dodecanesulfonate. The sulfide derivative gave alkylthioethanesulfonate in about 70% yield. The sulfoxide derivative, however, gave by-product mainly and a small amount of alkanesulfinylethanesulfonate.

β -Chloroethyl alkyl sulfide was synthesized from ethylene and alkanesulfinyl chloride which was derived from alkyl mercaptan and sulfonyl chloride. The sulfoxide derivative and the sulfone derivative were synthesized from β -chloroethyl alkyl sulfide by oxidation with 30% H_2O_2 .

Sodium dodecylthioethanesulfonate thus obtained reduced the surface tension of water as low as 38~39 dyne/cm at a level of 0.02 wt%.

1 緒 言

中級アルキルメルカプタンあるいはその原料となる中級 α -オレフィンの利用を目的として, β 位にイオウ原子を含む新しい型の陰イオン界面活性剤を合成した。本法は中級のアルキル基にイオウおよびエチレングループを加えて適当な鎖長の疎水基とし, 同時に反応性を向上させようとするものである。すなわち, アルキルメルカプタンをスルフリルクロリドによりスルフェニルクロリドとし, さらにエチレンを付加させて β 位にスルフィ

(R: 中級アルキル基)

ド, スルホキシドあるいはスルホン基を有するアルキルクロリドを合成した。得られた β -クロルエチルスルフィドは求核試薬との反応で, エピスルホニウムイオン中

間体を経由するといわれ, その反応性は著しく大となり, 亜硫酸ナトリウムとの Strecker 反応も容易に進行するものと考えられる¹⁾。また, β -スルホニルエチルクロリドもスルホニル基の大きな電子吸引性による反応性の増大が期待でき, 中級 α -オレフィンあるいは中級アルキルメルカプタンなどの現在比較的利用価値の小さい化合物を, 有用性があり, しかも反応性の高い化合物に変換することができる。また, 長鎖アルキルスルフェニルクロリドは反応性が大きく, 有機合成における有用な化合物と考えられるが, これまでほとんど合成例を見ないものである²⁾。この化合物は比較的不安定な化合物と考えられるが, 反応を *in situ* で行ない, 反応条件を適当に選ぶことによって, 目的とする β -クロルエチルアルキルスルフィドを良好な収率で得ることができた。スルホキシドおよびスルホンはスルフィドを過酸化水素によって酸化して合成した。これら三種のクロリドの亜硫酸ナトリウムとの Strecker 反応に対する反応性の比較および生成陰イオン界面活性剤の性質を調べた。

2 実 験

2.1 原 料

原料クロリドの合成はメルカプタンと塩化ビニルから一段階で得る方法も考えられるが、次式の R' を適当に選択することにより、親水基を疎水基の望む位置にすることができ、したがって生成する界面活性剤の性質も種々変化したものが得られる次の方法を試みた。

(ただし、本実験では R'=H)

2.1.1 試 薬

n-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、塩化スルフルル、30% 過酸化水素水溶液および亜硫酸ナトリウムはいずれも市販一般試薬を用いた。

2.1.2 β-クロルエチルアルキルスルフィドの合成

カキマゼ棒、温度計、滴下漏斗およびガス放出管を備えた 2000 ml の四ツ口フラスコにアルキルメルカプタン 1 mol と四塩化炭素 600 ml を入れ、液温を 20~30°C に保ちつつ、四塩化炭素 100 ml に溶かした 1 mol の塩化スルフルルを滴下し、2 hr かきまぜを続けた。次に -10~0°C に冷却後、かきまぜを続けながらエチレンを 2 hr 吹き込んだ。反応終了後溶媒を留去し、減圧蒸留により精製した。

β-クロルエチルオクチルスルフィド: bp 102~108°C/1 mmHg, 蒸留収率 52.2%, 元素分析: C; 57.13, H; 10.45, Cl; 16.7³⁾, C₁₀H₂₁ClS としての計算値 C; 57.53, H; 10.14, Cl; 16.98

NMR スペクトル 9.1τ(3H), 8.7τ(12H),
7.3τ(4H), 6.4τ(2H)

質量スペクトル 208(M⁺), 159(C₈H₁₇SC₂H₄Cl⁺),
145(C₈H₁₇S⁺), 109(CH₂SC₂H₄Cl⁺),
61(CH₃S=CH₂⁺)

β-クロルエチルドデシルスルフィド: bp 130~140°C/1 mmHg, 蒸留収率 57.4%, 元素分析: C; 63.28, H; 11.32, Cl; 13.27, S; 12.00, C₁₄H₂₉ClS としての計算値: C; 63.48, H; 11.03, Cl; 13.38, S; 12.10

NMR スペクトル 9.1τ(3H), 8.7τ(20H),
7.3τ(4H) 6.4τ(2H)

質量スペクトル 264(M⁺), 215(C₁₂H₂₅SC₂H₄Cl⁺),
201(C₁₂H₂₅S⁺),
109(CH₂SC₂H₄Cl⁺),
61(CH₃SCH₂⁺)

β-クロルエチルスルフィドの収率はいずれも蒸留に

より単離したものを示したため低い値となっているが、反応後溶媒を蒸発留去したものをガスクロマトグラフィーで定量すると 90% 以上の生成量を示した。アルキルメルカプタンの塩素化にあたって、塩化スルフルルを過剰に用いるとジクロル化合物と思われる化合物が生成し、塩化スルフルルを 20% 過剰に用いると目的物はほとんど得られなかった。

2.1.3 β-クロルエチルアルキルスルフィドの酸化

β-クロルエチルアルキルスルホキシドおよびβ-クロルエチルアルキルスルホン、それぞれ相当するスルフィドを 30% 過酸化水素水溶液により酸化して合成した。

2.1.3.1 β-クロルエチルアルキルスルホキシドの合成

カキマゼ棒、温度計、および滴下漏斗を備えた容量 300 ml のフラスコに β-クロルエチルアルキルスルフィド (0.25 mol) を入れ、水浴で反応温度を 10~20°C に保ちかきまぜながら 30% 過酸化水素水溶液 0.25 mol を 5 hr かかって滴下した。さらに 5 hr かきまぜを続けた後、反応生成物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム留去後石油エーテルおよび四塩化炭素で再結晶を行なって白色ウロコ状結晶を得た。

β-クロルエチルオクチルスルホキシド: mp 60.0~61.5°C, 収率 45%, 元素分析: C; 53.36, H; 9.66, Cl; 15.89, S; 14.05, C₁₀H₂₁ClOS としての計算値: C; 53.43, H; 9.42, Cl; 15.77, S; 14.26, 赤外線吸収スペクトル: 1020 cm⁻¹

β-クロルエチルドデシルスルホキシド: mp 75.0~76.0°C, 収率 43%, 元素分析: C; 59.68, H; 10.67, Cl; 12.73, S; 11.30, C₁₄H₂₉ClOS としての計算値: C; 59.86, H; 10.41, Cl; 12.62, S; 11.41, 赤外線吸収スペクトル: 1020 cm⁻¹, NMR スペクトルにおいてはクロルエチル基のプロトンおよびアルキル基のイオウに隣接するメチレンプロトンがいずれも原料スルフィドの場合より 0.3~0.4 ppm 低磁場にシフトしている以外はほとんど同じスペクトルを示した。

2.1.3.2 β-クロルエチルアルキルスルホンの合成

カキマゼ棒、温度計、還流冷却器および滴下漏斗を備えた容量 300 ml のフラスコに β-クロルエチルアルキルスルフィド (0.25 mol) と酢酸 60 g を入れ、水浴で反応温度を 75~85°C に保ち、かきまぜながら 30% 過酸化水素水溶液 1 mol を徐々に滴下し、10 hr かきまぜを続けた。反応生成物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム留去後エーテルで再結晶を行ない、白色ウロコ状結晶を得た。

β-クロルエチルオクチルスルホン: mp 38.0~38.5°C, 収率 79%, 元素分析: C; 49.96, H; 9.11, Cl; 14.78, S; 13.21, C₁₀H₂₁ClO₂S としての計算値: C; 49.88, H; 8.79, Cl; 14.72, S; 13.21, 赤外線吸収スペクトル

1130, 1330 cm^{-1} ,

β -クロロエチルデシルスルホン: mp 61.0~62.0°C, 収率 80%, 元素分析: C; 56.64, H; 10.14, Cl; 12.03, S; 10.77, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ClO}_2\text{S}$ としての計算値 C; 56.64, H; 9.85, Cl; 11.94, S; 10.80, 赤外線吸収スペクトル: 1135, 1330 cm^{-1} , NMR スペクトルにおいてはクロロエチル基のプロトンがスルホキシドの場合よりもさらに 0.3 ppm 低磁場にシフトしている以外はスルホキシドとほとんど同じスペクトルを示した。

2.2 Strecker 反応によるナトリウムスルホネートの合成: 反応条件の検討

容量 20 ml のガラス封管中に 0.037 mol のクロル化合物と亜硫酸ナトリウムおよび水を封入し, 恒温ソウ中, 水平タテ方向に振トウし, 所定時間反応させた。反応温度, 反応時間, 亜硫酸ナトリウム過剰量および亜硫酸ナトリウムの溶媒として用いた水の量について検討した。なおスルホキシドは転化率が高いにもかかわらず収率が低いところから反応温度についてのみ検討するにとどめた。反応終了後, 封管内容物に水 100 ml とアセトン 150 ml を加えて均一状態とし, Epton 法⁴⁾により生成陰イオン界面活性剤の定量を行なった。陽イオン界面活性剤標準液としてはセチルピリジニウムブロミド 5×10^{-3} mol/l 水溶液を用いた。なお, 比較のためラウリルクロリドを用いて, 140°C, 2 hr, 1.2 mol 倍の亜硫酸ナトリウム飽和水溶液を用いて行なった場合にはアルキルスルホネートはまったく生成しなかった。

Fig.-1~4 にオクチル誘導体について反応条件の検討結果を示した。

その結果, 反応温度 80~100°C, 反応時間約 2 hr, 亜硫酸ナトリウム 20% 過剰という非常に緩慢な条件においてもスルホン誘導体からはほぼ定量的に, また, スルフィド誘導体からも好収率でスルホネートが得られることが明らかとなった。またドデシル誘導体については

Fig.-1 Influence of temperature on Strecker reaction.

Fig.-2 Influence of reaction time on Strecker reaction.

Fig.-3 Influence of amount of Na_2SO_3 on Strecker reaction.

Fig.-4 Influence of amount of solvent on Strecker reaction.

表-1の通りであるが, この場合オクチル誘導体に比較して, やや厳しい反応条件が必要であった。

β -クロロエチルデシルスルフィドは 140°C, 2 hr 1.2 mol 倍の亜硫酸ナトリウム使用量の条件で 43.6% の収率にとどまっていたが, スルホン誘導体では反応温度 100°C で 97.4% と, ほぼ定量的にスルホネートが

Table-1 Syntheses of Na dodecanesulfonyl- and sulfinyl-ethanesulfonate.

	Chloride	React. temp. (°C)	Yield (%)
1	C ₁₂ S	60	16.6
2	C ₁₂ SO ₂	"	86.6
3	C ₁₂ S	80	37.5
4	C ₁₂ SO ₂	"	93.7
5	C ₁₂ S	100	32.1
6	C ₁₂ SO ₂	"	97.4
7	C ₁₂ S	140	43.6

Reaction condition : 2 hr, 1.2 eq. mols of Na₂SO₃ saturated aq. solution

得られた。

反応後の外観はオクチル誘導体ではスルホンスルホネートの場合 70% 以上の生成率で均一またはスラリー状となり、スルフィドスルホネートの場合 30% 程度以上の生成率で均一状態となった。ドデシル誘導体ではスルホンスルホネートの場合 90% 以上の生成率でスラリー状あるいはゲル状となり、スルフィドスルホネートの場合生成率が 40~70% の間にあって均一ないしは白濁状態であった。

上記の反応で、100°C 以下の緩和な条件で反応が進むことが認められたので、開放系でスルフィドスルホネートおよびスルホンスルホネートの合成を試みた。すなわちカキマゼ器、還流冷却器および温度計を備えたフラスコを用い、オクチル誘導体は 80°C、ドデシル誘導体は 100°C で 2~3 hr 加熱 かきまぜを続けた。反応停止後

減圧下で水を蒸発留去し、さらにベンゼンを用いて微量の水を共沸除去した。次にソックスレー抽出器を用いて未反応原料およびその他のベンゼン可溶分を抽出除去した。スルフィドスルホネートの場合抽出残留物をさらに *n*-ブタノール抽出し、再結晶を行なった。スルホンスルホネートの場合抽出残留物を水から再結晶して精製した。精製スルホネートは Epton 法によって純度を求めた。スルホキシスルホネートの合成も上記の方法により 80°C で行なったが、スルホネートの生成率が低く、さらに未反応原料およびその他のベンゼン可溶分を抽出除去したものについてエタノール抽出による精製を試みたが高純度のものは得られなかった。したがって表面張力低下能の測定用試料には供さなかった。

2.3 生成 ナトリウムスルホネートの表面張力低下能の測定

表面張力低下能測定に供した試料の純度は、ナトリウム 2-オクチルチオエタンスルホネート 100%, ナトリウム 2-ドデシルチオエタンスルホネート 98.4%, ナトリウムオクタンスルホニルエタンスルホネート 95.4%, ナトリウムドデカンスルホニルエタンスルホネート 94.5%, なおエタノール抽出を繰り返したオクタンスルフィニルエタンスルホネートは 84.4%, ドデカンスルフィニルエタンスルホネートは 86.1% の純度であった。

精製スルホネートについて du Noüy の Tensiometer を用いて測定した水溶液の表面張力は Fig.-5 のとおりである。

3 考 察

2.1.2 で合成した β -クロルエチルアルキルスルフィドは室温でやや不安定であり、じょじょに着色分解する。蒸留に際してもオレフィンの生成が認められ、再蒸留においてもカマ残分として多量のタール状物質が生成した。しかしスルホキッドあるいはスルホンに酸化するか、スルホネートにした場合には安定な化合物となり、次の取扱にあたって何らの影響も認められなかった。 β -クロルエチルアルキルスルフィドの生成率は高いと考えられるにもかかわらず、蒸留収率が低いことより、蒸留以外の精製法を考慮する必要がある。

Strecker 反応はアルキルクロリドを用いた場合 180~200°C, 9 hr という条件が必要で、70% の収率でスルホネートが得られる⁵⁾。しかしながら本実験で合成したスルホン誘導体は 80~100°C, 2 hr という緩和な条件下でほぼ定量的にスルホネートが生成した。すなわち、Fig.-4, 3 および 2 から明らかなように、 β -クロルエチルオクチルスルホンは本実験範囲内では亜硫酸ナトリウムの濃度あるいは過剰量にはほとんど影響されず、30 min の反応時間で 90% 以上のスルホネートの生成が認

Fig.-5 Surface tension of anionic surfactants.

められた。またスルフィド誘導体からも 80°C で 70% 近いスルホネートが得られた。このように β -クロルエチルスルホンおよびスルフィド化合物は Strecker 反応に対して反応性が高く、水の沸点以下で収率よく反応させることができ、本反応を工業的に利用する場合には大きな意義をもつものと考えられる。得られたスルホネートの水溶液の表面張力低下能は Fig.-5 に示すとおりであるが、ナトリウム 2-ドデシルチオエタン スルホネートの場合、通常のアシルスルホネートに比較して低濃度における表面張力低下能がすぐれており、0.02% の濃度において 38.7 dyne/cm の値を示した。

Strecker 反応終了時に遊離塩素イオンを定量したところ、スルフィドおよびスルホン誘導体の反応混合物からはスルホネートとほぼ当量の塩素イオン含量が認められたが、スルホキシド誘導体の場合にはスルホネートは 10% 程度しか生成していないにもかかわらず、塩素イオンはその約 3 倍量生成していることが判明した。また、反応混合物のエーテル可溶分の赤外線吸収スペクトルでは 3400, および 1050 cm^{-1} にかなり大きな吸収が見

られるほかに、1710 cm^{-1} に強い吸収が認められるところから、加水分解によるアルコールの生成と、Kornblum⁹⁾ の示しているスルホキシドとアルキルクロリドからのアルデヒドの副生がかなりの割合で起こっているものと考えられる。このようにスルホキシド誘導体は大きな転化率を示しているにもかかわらず副反応が優先していることから、Strecker 反応の原料として適当でなかった。

(昭和 47 年 8 月 18 受理)

文 献

- 1) *Chem. Abstr.*, **65**, 8763 (1966); *Neth. Appl.* 6,505, 338
- 2) E. Kühle, *Synthesis*, **1971**, 563
- 3) ブタノール-Na セミマイクロ法, 木村, 工化, **37**, 1310 (1934)
- 4) 小田, 寺村 “界面活性剤の合成とその応用” p. 571 (1966) 楨
- 5) R.M. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 570 (1935)
- 6) N. Kornblum, R. Seltzer, P. Harberfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1148 (1963)

ペンタエリトリット長鎖アルキルエーテルの合成

桑 村 常 彦・福 富 博・三 柴 三 郎・大 川 英 夫

群馬大学工学部 (桐生市天神町 1-5-1)

Preparation of Some Higher Alkyl Ethers of Pentaerythritol

Tsunehiko KUWAMURA, Hiroshi FUKUTOMI, Saburō MISHIBA and Hideo OHKAWA

Faculty of Engineering, Gunma University (Tenjinchō, Kiryu)

Authors prepared higher alkyl ethers of pentaerythritol purposing for their utilization as surfactants. Preparation of three series of the ethers having straight chains of $\text{C}_3 \sim \text{C}_{16}$ is reported in this paper.

Monoalkyl ethers ($\text{R} : \text{C}_{12}$ and C_{16}) were prepared by acid-catalyzed alcoholysis of 3,3-bishydroxymethyloxetane. Trichloropentaerythritol was treated with an excess of sodium alcoholates to give the corresponding 3,3-bisalkoxymethyloxetanes (V) in high yields. By sulfuric acid-catalyzed hydrolysis of V in dioxane, dialkyl ethers ($\text{R} : \text{C}_4 \sim \text{C}_8$) were obtained in high yields. Trialkyl ethers ($\text{R} : \text{C}_3 \sim \text{C}_6$) were also prepared in good yields by alcoholysis of V using a catalytic amount of tin tetrachloride.

1 緒 言

種々の多価アルコール長鎖誘導体が界面活性剤分野で応用されているが、長鎖エーテル型のものについては報告が比較的少ない。著者らは疎水部、親水部の多鎖型構

造¹⁾と界面化学的諸性質との関係を明らかにする目的で、グリセリン長鎖エーテルのエチレンオキシド付加物²⁾、長鎖アルデヒドとポリオキシエチレングリコールから得られるアセタール型非イオン界面活性剤³⁾ その他⁴⁾ エーテル型連結部を持つものについて検討してきた。ペンタ