界面活性剤の合成研究(第3報)

高級アルデヒド誘導体の合成とその性質について

小田 良平*・河田 幹夫**

Synthesis of Surface Active Agents. III.

Synthesis of Some Alkyl Aldehyde Derivatives and their Properties

Ryōhei ODA and Mikio KAWADA

Abstract

Synthesis of aldehydes were tried by four methods as follows;

A) the Rosenmund's reaction, B) reaction of alkylbromide and dimethyl-sulfoxide, C) the Stephen's reaction, D) dehydration of dialkyl selenious acid ester. Aldehydes were obtained by method A and B. Quaternary ammonium salts were obtained by reaction of various aldehydes, dimethyl aniline and ethyl bromide. Aldehyde sodium bisulfite adducts were prepared to test the properties as surfactants. Aldehyde was reacted to urea, melamine and *n*-butyl amine. Cotton fabrics were treated by these products and water repellent effects were measured. It was found that these products are useful as repellent agents.

I. 緒 言

前報¹⁾において著者らは β -ジケトンから種々の界面活性剤を合成したが、高級アルデヒドから界面活性剤の合成に関しては庄野、小野、小田らの報告²⁾がある程度であり行なわれていない。本報は高級アルデヒドとしてエナントアルデヒド、ラウリルアルデヒドおよびステアリルアルデヒドを選びそれぞれつぎの反応式に従って界面活性剤と防水剤を合成し、それらについて界面活性能ならびに防水効果を検討した。

ホ)

その結果(イ)は表面張力低下能は大きいのが空气中に長く放置しておくと緑色に着色する。恐らくマラカイトグリーン型に酸化されるものと考えられる。ステアリルアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物は水に対する溶解度がきわめて低いが、ラウリルアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物は表面張力低下能、浸透力ともにすぐれているが酸、アルカリにより分解するので普通の目的には適しない。しかし処理後界面活性を除くことが望まれる用途(たとえば防水剤用の乳化剤)には適当と思われる。尿素、メラミン付加物は防水性が良好で洗たく後もかなりの防水効果があるが、シッフ塩基はこれらに比して少し劣っていることが認められた。

ラウリルおよびステアリルアルデヒドはつぎの式に示す4種の反応を行なった結果、(a)および(b)の反応によって合成することができた。以下その大要につき述べる。

* 京都大学工学部工業化学教室(京都市左京区吉田)
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

**第一工業製薬株式会社(京都市下京区七条千本南)
Dai-ichi Kōgyō Seiyaku Co., Ltd.

- a) ^{3), 4), 5)} $\text{RCOCl} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd-BaSO}_4} \text{RCHO} + \text{HCl}$ (Rosemund 法)
- b) ⁶⁾ $\text{RCH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{SOCH}_3 \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} \text{RCHO} + \text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{HBr}$
- c) ^{7), 8)} $\text{RCN} + \text{HCl} \longrightarrow \text{RCCl} : \text{NH} \xrightarrow{\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl}} (\text{RCH} : \text{NH} \cdot \text{HCl})_2 \text{SnCl}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCHO}$ (Stephen 法)
- d) ⁹⁾ $2 \text{RCH}_2\text{OH} + \text{SeO}_2 \longrightarrow (\text{RCH}_2\text{O})_2\text{SeO} + \text{H}_2\text{O}$
 $(\text{RCH}_2\text{O})_2\text{SeO} \longrightarrow 2 \text{RCHO} + \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$

II. 原 料

1. ステアリルアルコール

市販品を減圧蒸留し、166~167°C (4 mmHg) の留分を使用した。mp 57~58°C, OH.V. 205.24 (計算値 207.02)

2. ラウリルアルコール

市販品を分留し 145~146°C (17 mmHg) の留分を使用した。OH.V. 301.40 (計算値 301.61)

3. ステアリルニトリル

日本水素KK製ステアリン酸アミドから常法により合成し 185~188°C (7 mmHg) の留分を使用した。

4. ラウロイルクロリド

日本樟脳KK製ラウロイルクロリドを分留し 133~136°C (5 mmHg) の留分を使用した。Cl : 16.37% (計算値 16.25%)

5. ステアロイルクロリド

ステアリン酸 [195~201°C (3 mmHg), mp 69~70°C, A.V. : 197.76 (計算値 197.54)] 398 g (1.4 mol) を 75~80°C に加熱しかきまぜながら塩化チオニル (bp 75~77°C) 200 g (1.68 mol) を 75 min で滴下する。滴下終了後 75~80°C, 2 hr, つぎに 90~100°C, 2 hr かきまぜたのち減圧で HCl, SO₂ および未反応塩化チオニルを除き残留物を減圧蒸留し、197~199°C (3 mmHg) の留分 338 g (収率 80%) を得た。

6. エナントアルデヒド

市販品を分留し 155~160°C の留分を使用した。

7. ジメチルアニリン

市販品を分留し 74~75°C (13 mmHg) の留分を使用した。

8. ジメチルスルホキシド

市販品を分留し 71~74°C (13 mmHg) の留分を使用した。

9. ラウリルブロミド

ラウリルアルコール 280 g (1.51 mol), 47%臭化水素酸 500 g (2.9 mol) および濃硫酸 154 g (1.5 mol) の混合物を 130~135°C に 6 hr かきまぜたのち水中に注ぎ析出する油状物をエーテル抽出し水洗, 無水ボウ硝で

乾燥, エーテルを留去後減圧蒸留し 142~147°C (13 mmHg) の留分 305 g (収率 81.1%) を得た。Br : 32.05% (計算値 32.06%)。

10. ステアリルブロミド

ステアリルアルコール 350 g (1.3 mol), 47%臭化水素酸 500 g および濃硫酸 154 g の混合物を上と同じように処理して 162~167°C (4 mmHg) の留分 305 g (収率 70.4%) を得た。Br : 23.44% (計算値 24.02%)。

III. 実 験 の 部

1. アルデヒドの合成

i) (a) 法によるアルデヒドの合成

1 l-四つ口フラスコに気密かきまぜ機, 温度計, 滴下漏斗およびトラップ付き還流冷却器を付け 表-1 に示す量のキシレンと 5% Pd-BaSO₄^{*}) を入水素気流中135~140°Cに加熱しながらかきまぜて水を完全に共沸によって除く。つぎにトラップをはずし還流冷却器とガス吹き込み管を付け水素を吹き込みながら上記温度で酸クロリドを 30~60 min で滴下する。排気は 3.2%カセイソーダ水溶液 1 l 中に導き発生した塩酸を吸収させ, 一定時間ごとに滴定して反応率を測定する。反応終了後1夜常温で放置後吸引口過し触媒はエーテルで洗浄し回収する。ロ液は水洗し無水ボウ硝で乾燥, 溶剤を留去後減圧蒸留して粗アルデヒドを得る。これを 40% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液に加え常温で振りまぜ1夜放置し, 析出した付加物をエーテルで洗浄, 吸引口過し結晶を希塩酸で 50~60°C で分解し, ベンゼンで抽出, 水洗, ベンゼンを留去後減圧蒸留する。合成条件を表-1, 反応率曲線を 図-1 に示す。

表-1 a) 法によるアルデヒドの合成条件

酸 ク ロ リ ド	ラウロイル		ステアロイル**)	
No. g	^a 109	^b 210	^c 550	^d 500
mol	0.5	0.96	1.81	1.65
5%-Pd-BaSO ₄ (g)	21.5	21	50	54
キシレン (g)	500	100	200	0
粗アルデヒド bp(°C)	110~140	110~136	151~195	—
(減圧度 mmHg)	(12)	(15)	(3~6)	—
収 量 (g)	50	103	264	—
収 率 (%)	54.3	62.2	54.4	—
A.V.	3.82	—	2.52	—
OH.V.	0	0	0	—
精製アルデヒドbp(°C)	107~112	105~110	155~162	—
(減圧度 mmHg)	(5)	(4)	(3)	—
収 量 (g)	35	55	133	—
収 率 (%)	38.0	31.1	27.4	—

*) 5% Pd-BaSO₄ の製造³⁾はつぎのようにして行なった。

A : 濃硫酸 10 g + 水 200 cc

B : 結晶塩化バリウム 21 g + 水 200 cc

C : 塩化パラジウム 1.7 g + 濃塩酸 1 cc + 水 100 cc

A液を 80°C に温め同じく 80°C に温めたB液を加える。硫酸バリウムの沈殿をデカンテーションにより熱水で Cl⁻ がなくな

図-1 アルデヒドの生成曲線

熱して水を共沸によって除き、ろ過してのちエーテルで洗浄、減圧乾燥する。収量 21.5 g。

***) 溶剤を使用しなかった場合には 10 hr 後も反応率が 60% 以上にならなかった。

ii) (b) 法によるアルデヒドの合成

アルキルブロミド、ジメチルスルホキシドおよび炭酸水素ナトリウムを表-2 の割合に入れ、140~150°C にかきまぜたのちベンゼンを加えて水洗し、ベンゼンを留去後減圧蒸留する。粗アルデヒドは亜硫酸水素ナトリウム付加物を作り (i) と同じようにして精製する。合成条件を表-2 に示す。

表-2 b) 法によるアルデヒドの合成条件

アルキルブロミド	ラウリル	ステアリル
g (mol)	25(0.1)	167(0.5)
ジメチルスルホキシド (g)	78	390
(mol)	(1)	(5)
炭酸水素ナトリウム (g)	25	126
(mol)	(0.3)	(1.5)
反応温度 (°C)	140~150	140~150
反応時間 (hr)	1	3
粗アルデヒド bp(°C)	125~130	174~176
(減圧度 mmHg)	(13)	(5)
収量 (g)	16	81
収率 (%)	87.0	60.4
精製アルデヒド bp(°C)	126	156~158
(減圧度 mmHg)	(15)	(3)
収量 (g)	4	12
収率 (%)	21.7	9.0

iii) (c) 法によるアルデヒドの合成

500 cc 四つ口フラスコに気密かきまぜ機、温度計、ガス吹き込み管および還流冷却器を付け、無水塩化第一スズ、57 g (0.3 mol)、無水エーテル 300 cc を入れ、かきまぜながら 27~28°C で乾燥塩酸ガスを吹き込み飽和させる。1.5 hr で塩化第一スズは透明な溶液となり下層に分離する。つぎにガス吹き込み管をとり滴下漏斗を付け、はげしくかきまぜながらステアリルニトリル 26.5 g (0.1 mol) を滴下する。滴下終了後 27~28°C で 2 hr か

きまぜたのち常温で1夜放置する。炭酸ナトリウム水溶液で中和し吸引口過し、ろ液と残留分をそれぞれエーテル抽出し、エーテル溶液を合わせて水洗し、無水ボウ硝で乾燥後エーテルを留去し 16 g を得た。これを亜硫酸水素ナトリウム 12.5 g + 水 40 g の水溶液に加えて振りまぜたが付加物は生成しなかった。

iv) (d) 法によるアルデヒドの合成

ステアリルアルコール 63.5 g (0.235 mol)、セレンオキシド 13 g (0.118 mol) を窒素気流中 100~110°C に 1.5 hr かきまぜると 1.95 g (計算量 2.1g) の水が留出する。つぎに反応物をクライゼンフラスコにとり減圧蒸留し 171~176°C (7 mmHg) の留分 22 g を得た。分析の結果から (mp 40~43°C; A.V.=0; OH.V.=99.37) アルコール約 48% 含有していることがわかり恐らく亜セレン酸ジエステルが加水分解されるものと考えられる。

v) mp および分析結果

ラウリル および ステアリルアルデヒドの分析結果と 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンの mp はつぎのようである。

アルデヒド	ラウリル	ステアリル
	C% H%	C% H%
計算値	78.18 13.13	80.51 13.51
分析値	77.99 13.06	80.70 13.30
2, 4-ジニトロフェニル ヒドラゾン mp°C	94.5~95	93~93.5

合成直後のラウリルおよびステアリルアルデヒドの mp はそれぞれ 12~13°C, 36~37°C であるが、これを空気中長期間放置 (約 60日) したときはそれぞれ 48~50°C, 62.5~63.5°C に上昇する。これらの A.V. は 6.11 および 13.1 であり、また氷点降下法による分子量測定の結果は 572 (ラウリルアルデヒドの分子量の約 3 倍) および 365 (ステアリルアルデヒドの分子量の約 1.4 倍) であった。小森、榊原¹⁰⁾はラウリルアルデヒドの mp は 11~12°C であり空气中放置すればラウリン酸となり mp は 44.5°C となると報告し、Lieber¹¹⁾はラウリルアルデヒドの 2 および 3 量体を報告している。また Kaufmann¹²⁾は 3 量体 (2,4,6-トリウンデシル-1,3,5-トリオキサン) となると報告しこれらの赤外線吸収スペクトルを測定している。著者らの実験によれば (イ) ラウリルアルデヒドを空气中に放置したもの A.V. があまり高くないこと、(ロ) 氷点降下法による分子量の測定の結果がラウリルアルデヒドの約 3 倍となっていること、(ハ) 再びこれを減圧蒸留すると約 40% の収率で mp 12~13°C のラウリルアルデヒドを再生すること、および (ニ) 赤外線吸収スペクトルの測定結果、Kaufmann らの報告した 1120 cm⁻¹ および 1160 cm⁻¹ に -C-O-C- の吸収が現われ (ラウリルアルデヒド、ラウリン酸にはない) ていることなどからつぎの構造式である 2, 4, 6-ト

リウンデシル-1, 3, 5-トリオキサンを生成すると考えられる。

ラウリルアルデヒド, 3 量体およびラウリン酸の赤外線吸収スペクトルの測定結果を図-2 に示す。以下の実験に使用したアルデヒドは空気を窒素ガスで置換し密閉して貯蔵した。

a) ラウリルアルデヒド

b) ラウリルアルデヒドの3量体

c) ラウリン酸 (mp 42°C)

図-2 ラウリルアルデヒド, 3 量体およびラウリン酸の赤外線吸収スペクトル

2. アルデヒドとジメチルアニリンの縮合および臭化エチルの付加

表-3 に示す量のアルデヒド, ジメチルアニリンおよび溶融塩化亜鉛を 100 cc 四つ口フラスコに入れ, 油浴上で加熱しながらかきまぜたのち反応物に水を加えてカセイソーダ水溶液で中和し, ベンゼンで抽出後ベンゼンを留去し, つぎに水蒸気蒸留により未反応物を留去した。つぎにエーテルを加え抽出し, 水を除き, 無水ボウ硝で乾燥後エーテルを留去してカッ色粘ちょう液体を得た。使用したエナントアルデヒド, ラウリルアルデヒドおよびステアリルアルデヒドから合成したものにそれぞれ HDA, LDA および SDA と略号を付ける。

HDA, LDA および SDA にそれぞれ臭化エチルを加えて封管に入れ, エタノールを加えて 100~105°C に 12 hr 加熱後減圧で未反応の臭化エチルとエタノールを

表-3 アルデヒドとジメチルアニリンの縮合

略 号	HDA	LDA	SDA
エナントアルデヒド (g)	57	—	—
ラウリルアルデヒド (g)	—	18	—
ステアリルアルデヒド (g)	—	—	19
(mol)	0.5	0.1	0.07
ジメチルアニリン (g)	161	25	24
(mol)	1.33	0.2	0.2
溶融塩化亜鉛 (g)	136	18	19
(mol)	1	0.15	0.14
反応温度 (°C)	170~180	100~110	100~110
反応時間 (hr)	3	6	5
収 量 (g)	131	14	35
収 率 (%)	77.5	35	100

留去し, アセトンを加え口過し, ロ液をクロマトグラフィー用アルミナを入れたカラムを通して未反応物を除く。吸着したアルミナを取り出しエーテルを加え吸引口過して完全に未反応物を除いたのちエタノール中に入れ, 吸引口過し, ロ液は減圧でエタノールを留去し茶カッ色のもろい固体を得た。それぞれ HDEB, LDEB および SDEB と略す。これらはきわめて吸湿性が大きく空気中に放置すると潮解する。合成条件を表-4 に示す。

表-4 HDEB, LDEB および SDEB の合成

略 号	HDEB	LDEB	SDEB
HDA (g)	34	—	—
LDA (g)	—	14	—
SDA (g)	—	—	35
(mol)	0.1	0.034	0.07
臭化エチル (g)	33	11	33
(mol)	0.3	0.1	0.3
エタノール (g)	33	25	32
反応温度 (°C)	100~105	100~105	100~105
反応時間 (hr)	12	12	12
収 量 (g)	21	6	4.5
収 率 (%)	37.8	28.2	10.7
mp (°C)	48~50	88~90	59~60
C% 分析値	56.33	61.87	64.50
計算値	58.27	61.31	64.19
H% 分析値	8.25	9.42	9.68
計算値	7.97	8.69	9.36
N% 分析値	4.89	4.52	3.75
計算値	5.03	4.47	3.94

3. アルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物の合成

粗製ラウリルおよびステアリルアルデヒドを 40% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液中加入常温で振りまぜて 1 夜放置後エーテルを加え吸引口過し, 沈殿を水, ついでメタノールから再結晶する。ラウリルおよびステアリルアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物をそれぞれ LS, SS と略す。mp および分析結果はつぎのようである。

	mp°C	C-SO ₃ % (計算値)
LS	139~140	27.65 (27.78)
SS	129~130	21.12 (21.51)

4. ステアリルアルデヒドと尿素の反応

i) モノ α -ヒドロキシステアリル尿素 (MSU と略す) の合成

ステアリルアルデヒド 13.4 g (0.05 mol), 尿素 3 g (0.05 mol) およびメタノール 50 cc の混合物を 70°C で還流しながら 3 hr かきまぜたのち常温で1夜放置し, 析出した白色結晶を吸引口過し, イソプロピルアルコールから3回再結晶する。収量 13 g (収率 79.2%) mp 161~162°C, 分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 C ₁₉ H ₄₀ N ₂ O ₂	69.44	12.27	8.53
分析値	70.57	12.34	8.67

ii) ジ α , α' -ヒドロキシステアリル尿素 (DSU と略す) の合成

ステアリルアルデヒド 13.4 g (0.05 mol), 尿素 1.5 g (0.025 mol) およびメタノール 50 cc の混合物を 70°C で還流しながら 3 hr かきまぜ常温で1夜放置後析出した白色結晶を吸引口過し, エタノールから3回再結晶する。収量 6 g (収率 40.3%), mp 90~91°C。分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 C ₃₇ H ₇₆ N ₂ O ₃	74.42	12.84	4.70
分析値	74.80	12.83	4.26

5. ステアリルアルデヒドとメラミンの反応 (TSM)

ステアリルアルデヒド 8 g (0.03 mol) とメラミン 1.3 g (0.01 mol) の混合物を 140~150°C に 2 hr かきまぜたのちベンゼンに溶かし, ロ過しベンゼンを留去後 45~50°C の温メタノールで4回洗浄し, イソプロピルアルコールから再結晶する。収量 6 g (収率 64.5%), mp 44~45°C の淡黄色粉末を得た。分析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 C ₅₇ H ₁₁₄ N ₆ O ₃	73.55	12.26	9.03
分析値	73.99	12.06	8.66

6. ステアリルアルデヒドと *n*-ブチルアミン (SBA と略す)

ステアリルアルデヒド 8 g (0.03 mol), *n*-ブチルアミン 4 g (0.06 mol) およびベンゼン 40 g を 100 cc 四つ口フラスコに入れ温度計, 気密かきまぜ機および還流冷却器を付け 80~81°C で還流しながら 6 hr かきまぜる。減圧で未反応アミンとベンゼンを留去し, イソプロピルアルコールから再結晶する。収量 5.5 g (収率 56.7%) 黄カッ色粉末。mp 40~41°C, 氷点降下法による分子量の測定の結果 397 であった。これはシッフ塩基の分子量 323 に近く, γ -トリアジン環は生成していなかった。分

析結果はつぎのようである。

	C%	H%	N%
計算値 C ₂₂ H ₄₅ N	81.33	13.92	4.34
分析値	81.40	13.74	4.29

IV. 性能試験の部

1. 水溶液の表面張力

HDEB, LDEB, SDEB および LS の各種濃度の水溶液の表面張力をデュヌイの表面張力計を用いて 24°C で測定した。その結果を表-5 に示す。

表-5 水溶液の表面張力 (dyne/cm)

試料 \ 濃度(%)	0.1	0.2	0.4	0.8
HDEB	28.66	28.53	28.80	26.32
LDEB	27.56	26.81	27.47	29.19
SDEB	35.67	34.83	32.41	31.83
LS	25.57	25.44	24.91	—

2. 水溶液の浸透力

HDEB および LS の各種濃度の水溶液の浸透力をキャンパスディスク強制沈降法により 24°C で測定した結果を表-6 に示す。

表-6 水溶液の浸透力 (sec)

試料 \ 濃度(%)	0.1	0.2	0.4	0.8
HDEB	345	212	107	47.5
LS	147	53	17	—

3. 防水性

MSU, DSU, TSM および SBA を綿布に処理した場合の防水性を試験した。

供試布: 40' 綿ブロード。加工浴: 表-7 に示す。加工条件: 浸セキ 20°C, 5 min, 浴比 1:10, 絞り 100%。予備乾燥: 50~60°C, 10 min。キュアング: 150°C, 5 min。洗タク: セッケン 0.3%, 炭酸ナトリウム 0.3% の水溶液中浴比 1:40, 50°C, 5 min 洗タク後 50°C の流水中で水洗し 70~80°C, 20 min 乾燥した。測定法: JIS, L-1004 5, 20 (2) 撈水度 (点数) を測定した。

防水試験の結果は表-8 に示す。

表-7 加工浴組成^{*)}

試料名	MSU	DSU	TSM	SBA
採取量 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0
2-アミノイソプロパノール塩酸塩 (g)	0.1	0.1	0.1	0.1
イソプロピルアルコール (g)	98.9	98.9	0.9	0.9
ベンゼン (g)	—	—	98.0	98.0
合計 (g)	100.0	100.0	100.0	100.0

^{*)} 加工浴は各試料をそれぞれ溶剤に加え 40~50°C に加熱して溶かし, 常温まで冷却後 10% 2-アミノイソプロパノール塩酸塩イソプロピルアルコール溶液を加えて調製した。

表-8 防水性(撥水度…点)

試 料	洗タク前	洗タク後
MSU	70	60
DSU	70	60
TSM	75	60
SBA	65	55
ブランク	0	0

V. 総 括

1. ラウリルおよびステアリルアルデヒドの合成について4種の方法を検討した結果、酸クロリドの接触還元(Rosenmundの反応)およびアルキルブロミドとジメチルスルホキシドの反応によって合成することができた。しかし Stephen の反応およびアゼライン酸ジアルキルエステルの脱水によって合成することはできなかった。

2. これらのアルデヒドを空気中長期間放置しておくことと高融点のものに変化する。これらの A.V., 分子量, 赤外線吸収スペクトルおよび減圧蒸留によってアルデヒドを再生する結果から3量体を形成するものと考えられる。

3. アルデヒドとジメチルアニリンから溶融塩化亜鉛を脱水剤としてロイコ塩基を合成し、これに臭化エチルを付加させて第四アンモニウム塩を合成した。これらは著しく吸湿性で空気中の湿気を吸収して液状となる。またこれらを空気中に長く放置しておくことと酸化されて緑色に着色する。過酸化水素水を添加すると直ちに着色して同じ傾向を示す。これはマラカイトグリーン型の化合物に酸化されるものと考えられるが、このような性質を有するため界面活性剤としては適当でないと考えられる。

4. ステアリルアルデヒドの亜硫酸水素ナトリウム付加物は水に対する溶解度がきわめて少ないが、ラウリル

アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム付加物は常温で4g/l程度の溶解度を有し、その水溶液はすぐれた界面活性性能を有する。アルカリまたは酸によって分解するため、処理後界面活性を失わせることが望まれるような用途(たとえば防水剤用の乳化剤)には適すると思われる。

5. 尿素およびメラミンとの反応によってそれぞれヒドロキシアルキル尿素、メラミンを生成するが、これらは酸を添加して加熱することにより樹脂化することが認められた。

6. ステアリルアルデヒドと *n*-ブチルアミンとの反応はこのような条件では *s*-トリアジン環は生成せずシッフ塩基を生成する。

7. MSU, DSU, TSM および SBA の溶剤溶液に触媒として有機塩基の塩酸塩を加え、綿布に加工後キュアリングを行ない防水性を付与することができ洗タクによってもかなりの防水効果を有することが認められた。前記4種の中では TSM が最良で MSU と DSU には差がなく SBA が少し劣っていた。

おわりに 本報文を許可された 第一工業製薬株式会社田中社長に感謝の意を表します。(昭和35年7月6日受理)

文 献

- 1) 小田, 河田, 昭和35年, 日化会年会において発表
- 2) 庄野, 小野, 小田, 工化, **59**, 960 (1956)
- 3) "Org. Reaction", **4**, p. 368
- 4) Rosenmund, *Ber.*, **51**, 585 (1918)
- 5) H. Seyler's, *Z. Physiol. Chem.*, **177**, 221 (1928)
- 6) J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957); *ibid.*, **81**, 4113 (1959)
- 7) H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 127, 1874 (1925)
- 8) Ralston, "Fatty acid & Their derivatives", p. 818 (1948)
- 9) Kaufmann, *Ber.*, **91**, 2127 (1958)
- 10) 小森, 榊原, 工化, **53**, 44 (1950); 同誌, **54**, 91 (1951)
- 11) Eugene, Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2862 (1949)
- 12) Kaufmann, *Fette u. Seifen*, **55**, 847 (1953)

高分子界面活性剤の研究(第5報)

アルキル化ポリビニルアルコール系陰イオン界面活性剤,
陽イオン界面活性剤および両性界面活性
剤の合成と性能について

小 西 允*・石 東 哲 男*

Studies on Polymer Surfactants. V.

Synthesis and Properties of the Anionic, Cationic, and Amphoteric Surface
Active Agents obtained from the Alkyl Polyvinyl Alcohols.

Hikaru KONISHI and Tetsuo ISHIZUKA

* 第一工業製薬株式会社研究部(京都市下京区七条千本) Research Laboratory, Dai-ichi Kōgyō Seiyaku Co.