した。結果を図7、温度分布推移を図8に図示した。

図7から明らかなように、固定イオウの約2/3を添加した場合は、イオウ添加を中止してから4時間後から少量ずつ硫化水素として放出されるが、18時間で回収された量は添加量の15%にすぎず、固定イオウ量の約1/3を添加した場合は全くイオウは放出されなかった。またいずれの場合も、相対分解率の低下は全然認めなかった。さらに後者の場合の温度分布推移をみると約1/3量のイオウを添加すると吸熱ピークは後方に移動するが、イオウの添加を中止するとイオウは放出されないのに、吸熱ピークは再び触媒層先端部に移動しはじめ18時間後の温度分布の形状はイオウ添加前のそれと近くなった。

以上の事実から次のようなことがいえる。すなわち触媒がイオウで飽和する前に、イオウ添加を中止すると少なくとも相対分解率は低下しない。添加したイオウは触媒層の先端から固定されるが、添加を中止した後はそのイオウの一部は徐々に後方に移動し、触媒層全体に分布されるのではないかと推察される。従って最後には触媒層先端部はきわめてイオウ量が少なくなり、活性な状態となるため、イオウ添加前に近い形状の温度分布が生ずるものと思われる。

このように、固定イオウに2種類あることは当然ながら、触媒中の活性原子のニッケルとの結合状態に関連する問題であり、さ

表6 不飽和量のイオウを添加したときのイオウ回収率 実験条件

触媒	反応温度 (℃)	空間速度 (l/l/hr)	イオウ濃度 (S mg/m ³)	モル比 (H ₂ O/CH ₄)	添加イオウ (S mg)	固定量* (S mg)	飽和率** (wt %)	復活実験時間 (hr)
B: 30ml	850	360	292	1.85	3.17	3.17	33.4	18
	850	360	292	1.87	6.26	6.26	65.9	18

* 本実験で添加したイオウのうち触媒に固定された量をいう

** 本条件下でイオウで飽和された場合の固定イオウ量 (9.5S mg) に対する固定量*の百分率をいう。なお固定イオウ量 (9.5S mg) は図4の 260S mg/m³ の場合の値を用いた

らにニッケルの触媒担体との結合状態に起因するものであろう。森川ら¹³⁾は担体付ニッケル触媒中のニッケルの結合状態を検討し、水素による還元性状、希塩酸による溶解性状、一酸化炭素によるニッケルカルボニルの生成性状などから、一般にニッケル触媒中のニッケルには担体物質と化学的に結合したものと遊離の状態にあるものと少なくとも2種類があると報告している。

いずれにしても、固定イオウには相対分解率の低下を左右し復活実験のとき放出されやすい可逆的なイオウと、相対分解率とは関係なく、復活実験でも放出されない非可逆的なイオウの2種類がある。しかも非可逆的なイオウも触媒層の特定の個所に存在するのではなく、経過時間と共に触媒層全体に分布するものと考えられる。

終りに本研究に対し終始御指導、御助言を賜った当社研究本部長吉田尚博士、東京研究所長日比野脩氏、戸畑研究所長松本祐太郎博士に厚くお礼申し上げます。

13) 森川、野崎、工化 64, 1562 (1961).

長鎖状アルキレンオキシドと水酸基を含む化合物との反応およびその生成物の利用†

(昭和39年10月23日受理)

柴田 和博・松田 住雄*

長鎖状アルキレンオキシドとして1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカンおよび1,2-エポキシドデカンを合成して、これらのオキシドと水酸基を含む種々の化合物とを反応させた。水酸基を含む化合物として水、エタノール、エチレングリコール、グリセリン、D-ソルビットおよびフェノールを用い、酸触媒およびアルカリ触媒下の条件で行なった。酸触媒の場合には、反応物の種類によってエポキシ基の開環の方向が異なる場合があるのに対し、アルカリ触媒の場合には、常に開環は二級水酸基を生じる方向に起ることが推察された。

このほか、水およびフェノールとの生成物から酸化エチレン付加物を合成し、その界面活性を従来の一価アルコールの酸化エチレン付加物と比較検討した結果、一価アルコールの酸化エチレン付加物にくらべて、表面張力および起泡力はほとんど変らないが流動点が低く、消泡性にすぐれていることがみとめられた。

1 緒 言

アルキレンオキシドの反応に関する研究は、これまでは低級アルキレンオキシドを対象としたものが主流をなし、比較的長鎖状のオキシドとしてはわずかにGrahamら¹⁾の1,2-エポキシ-2,4,4-トリメチルペンタンおよびNewmanら²⁾の1,2-エポキシデカ

ンの反応に関する研究がみられるにすぎない。最近にいたりエポキシ化剤として、過酢酸がより安価に生産されるような気運になり³⁾、またこのほか各種の有機過酸化化物も開発されてきているが⁴⁾、アルキレンオキシドをエポキシ化剤で製する場合には、原料オレフィンがより高級であるほど有利である。

また近年のめざましい石油化学の進歩にともなって、各種の長鎖状オレフィンも製せられるにいたり、これらオレフィンの利用面の一つとしてのエポキシ化反応は十分に考えられることであ

† 本報告を「長鎖状アルキレンオキシドの反応および利用に関する研究(第2報)」とする。

* Kazuhiro SHIBATA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部 応用化学教室：大阪市都島区東野田。

1) A. R. Graham, A. F. Millidge, D. P. Young, *J. Chem. Soc.* 1954, 2180.

2) M. S. Newman, G. Underwood, M. W. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3362 (1949).

3) 井上、化学工業 14, 843 (1963).

4) 中塩、化学 19, 584 (1964).

る。オキシド (またはエポキシド) はきわめて反応性に富むので、その利用についても大いに注目に値するものと考ええる。このような根拠から著者らは長鎖状オレフィンのオキシドに注目し、その反応および利用に関する研究を行なっている。

長鎖状オレフィンとして、炭素数 8, 10 および 12 の 1-オレフィンを、これらのオキシドを合成して反応に使用した。すでに前報⁵⁾においては、種々の有機酸との反応について報告をしたが、本報では水酸基を含む種々の化合物との反応およびその生成物の利用に関して行なった研究結果について報告する。

エポキシ環の開環反応における方向と機構については、すでに多くの研究が行なわれ⁶⁾、それらによれば開環の方向に関しては、1,2-エポキシアルカンと HA 型の活性水素をもつ化合物との反応では、つぎの I および II の二つの生成物が考えられるが、アルカリ触媒の条件下では主として I のみが生成し、酸性触媒下の条件では I と II の混合物が生成する場合が多い (ときには試薬の種類や反応条件などによっていずれかの化合物のみ生成する場合もある) とみなされている。本研究における長鎖状アルキレンオキシドの反応でも、開環の方向について検討を行なった。

利用面としては、主としてオキシドと水との生成物である 1,2-アルカンジオールおよびそのほか少数の生成物から酸化エチレン付加物を合成し、それらの界面活性を検討し従来の一価アルコールの付加物と比較した。

2 実験および結果

2.1 エポキシド

1,2-エポキシオクタン, 1,2-エポキシデカン および 1,2-エポキシドデカンは、相当する α -オレフィンから過酢酸を用いて合成した⁷⁾。各エポキシドの性状を表 1 に示す。

表 1 エポキシドの性状

	沸 点 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	屈 折 率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	オキシラン酸素 ^{a)} (%)
1,2-エポキシオクタン	82~84/44	1.4188	0.835	12.3 (12.5)
1,2-エポキシデカン	112~113/35	1.4288	0.843	9.80 (10.2)
1,2-エポキシドデカン	96~97/3	1.4360	0.845	8.66 (8.68)

a): カッコ内は計算値

2.2 1,2-アルカンジオール (水和反応)

2.2.1 アルカリ触媒 20 wt% カセイカリ水溶液 (60 ml) と 1,2-エポキシドデカン (61.3 g) の混合物を約 100°C で 16 時間還流したが、未反応のエポキシドを定量的近く回収し、ジオールの生成はみとめられなかった。

2.2.2 酸触媒 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) を 0.1 N 硫酸 (70 ml) とともに約 100°C で 7 時間かきまぜた。生成物は室温で固体となるので、熱水で洗浄して酸を除いたのち蒸留を行ない、bp 148~154 $^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$, mp 56~57 $^{\circ}\text{C}$ の留分を 15.8 g え

た。メタノールから再結晶することにより mp 60~61 $^{\circ}\text{C}$, ヒドロキシ価 545.1, 元素分析値 C: 71.21%, H: 12.98% の結晶がえられた。したがってこの結晶は 1,2-ドデカンジオール (mp 60~61 $^{\circ}\text{C}$ ⁷⁾, ヒドロキシ価 554.6, C: 71.23%, H: 12.95%) と考えられる。収率 47%。

蒸留において残分 (bp > 240 $^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$) が 14.1 g えられた (後述)。

酸の濃度および使用量による各種ジオール収率の変化を表 2 に示す。

表 2 水和反応 (酸触媒) におけるジオールの収率

エポキシド	還 流 時 間: 7hr 試 (m ^l) ^{a)}	ジオール収率 (%)
	薬	
1,2-エポキシオクタン	0.1N H ₂ SO ₄ (70)	62 ^{b)}
1,2-エポキシデカン	0.1N H ₂ SO ₄ (70)	57 ^{c)}
1,2-エポキシドデカン	0.1N H ₂ SO ₄ (70)	47
	0.1N H ₂ SO ₄ (210)	48
	0.01N H ₂ SO ₄ (210)	9

a): カッコ内は、エポキシド 0.167mol に対する使用量

b): ジオールの bp 129~131 $^{\circ}\text{C}/11\text{ mmHg}$

c): ジオールの bp 145~147 $^{\circ}\text{C}/9\text{ mmHg}$

蒸留残分をメタノールから再結晶して mp 86~90 $^{\circ}\text{C}$ の固体をえた。別に、1,2-ドデカンジオールと 1,2-エポキシドデカンを同一の条件で反応させ、えられた生成物を上記の蒸留残分と比較した。その結果を表 3 に示す。

したがって蒸留残分は、1,2-ドデカンジオールへの 1,2-エポキシドデカンの付加物 (C₂₄H₂₆O₃, 計算値 C: 74.55%, H: 13.03%) からなるものと考えられる。

表 3

残 分	融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	元素分析値		p-ニトロ安息香酸 エステル融点 ($^{\circ}\text{C}$)	IR スペクトル
		C (%)	H (%)		
ジオールとエポキシドからの生成物	86~90	74.32	12.85	234~235	図 1-I
	86~90	74.52	12.97	234~235	図 1-II

図 1 水和反応副生成物 (I), エポキシドとジオールとの反応生成物 (II), 1-エトキシドカン-2-オール (III) の赤外吸収スペクトル

5) 柴田, 松田, 細川, 工化 67, 1902 (1964).

6) たとえば総説として R. E. Parker, Chem. Rev. 59, 737 (1959).

※1 Parker (文献 6)) は, I を "normal" type, II を "abnormal" type として区別している。

7) D. Swern, G. N. Billen, J. T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc. 68, 1501 (1946).

2.3 エタノールとの反応

2.3.1 アルカリ触媒

(1) エタノール (50 ml) にナトリウム (0.23 g) を溶解した後, 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) を加え, オートクレープ中で約1時間, 190~200°C で加熱した。生成物を中和してエタノールを留去したのちエーテルを加えて水洗した。蒸留によって bp 133~135°C/3.5 mmHg, n_D^{20} 1.4407, ヒドロキシ価 245, C: 72.88%, H: 13.09% の留分を 28.6 g えた。IR スペクトル (図 1-III) では二級水酸基およびエーテル結合にもとづくとおもわれる吸収が 1100 cm⁻¹ 付近にみられる。したがって留分は, 1-エトキシドデカン-2-オール, C₁₀H₂₁CH(OH)CH₂OC₂H₅ (ヒドロキシ価 243.5, C: 72.98%, H: 13.13%) と考えられる。収率 75%。

蒸留残分 (4.2 g) をメタノールから再結晶して mp 93~95°C, ヒドロキシ価 134, C: 75.72%, H: 13.02% の結晶をえた。この結晶は 1-エトキシドデカン-2-オールにさらに1分子のエポキシドの付加物 (C₂₆H₅₄O₃ としての計算値。ヒドロキシ価 133.7, C: 75.30%, H: 13.13%) とおもわれる。

(2) 1-エトキシドデカン-2-オールはエポキシドと過剰のエタノールをアルカリ触媒を用いて還流してもえられた。すなわちナトリウム触媒を用い, 反応混合物を約3時間還流することによって 81% の収率で付加物をえた。

2.3.2 酸触媒 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) を濃硫酸 (0.6 g) を含むエタノール (50 ml) に加えて3時間還流した。生成物を中和したのち同様の処理を行ない bp 126~130°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.4407, ヒドロキシ価 242 の留分を 28.0 g えた。IR スペクトルはアルカリ触媒における生成物 (図 1-III) とまったく同一であった。したがって沸点および屈折率も一致することからこの留分は 1-エトキシドデカン-2-オールと考えられる。収率 73%。

すなわちエタノールとの反応では酸およびアルカリ触媒ともに同一の生成物がえられた。

2.4 エチレングリコールとの反応

2.4.1 アルカリ触媒

エチレングリコール (62.1 g) にナトリウム (0.23 g) を溶解し, 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) を加えてかきまぜ 3.5 時間 190°C で加熱した。生成物をエーテルに溶かし水洗したのち蒸留により bp 182~185°C/4 mmHg, mp 46

~47°C (メタノールから再結晶), ヒドロキシ価 452, C: 67.89%, H: 12.61% の留分を 34.2 g えた。図 2-I に IR スペクトルを示す。

2.4.2 酸触媒 グリコール (62.1 g) にエポキシド (30.7 g) と濃硫酸 (0.1 g) を加えて湯浴上 (約 95°C) で1時間保った。生成物を中和し, エーテルで抽出したのち常法によって bp 179~181°C/4 mmHg, n_D^{20} 1.4558, ヒドロキシ価 456, C: 68.31%, H: 12.54% の留分を 10.5 g えた。図 2-II に IR スペクトルを示す。

アルカリおよび酸触媒下における生成物を比較すると, いずれもエポキシド付加物 (C₁₄H₃₀O₃ としての計算値, ヒドロキシ価 455.4, C: 68.25%, H: 12.27%) と考えられるが, 前者は mp 46~47°C の固体 (室温) であるのに対し後者は液体であり, また IR スペクトルも一級水酸基にもとづくと考えられる吸収 (約 1060 cm⁻¹, 図 2 の○印) 強度の異なることから, 両生成物は異性体と考えられる。アルカリ触媒下における生成物は, その IR スペクトル (図 2-I) の一級水酸基にもとづくとおもわれる吸収が酸触媒下における生成物のそれ (図 2-II) より小さいことから, 1-(2-ヒドロキシエトキシ) ドデカン-2-オール C₁₀H₂₁CH(OH)·CH₂OC₂H₄OH と考えられる (収率 83%)。また酸触媒下における生成物は 2-(2-ヒドロキシ) ドデカン-1-オール, C₁₀H₂₁CH(OC₂H₄·OH)CH₂OH と考えられる (収率 77%)。

2.5 グリセリンとの反応

グリセリン (92.1 g), 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) およびナトリウム (0.23 g) の混合物を 190°C で4時間かきまぜ, エチレングリコールの場合と同様に処理して, bp 217~220°C/3 mmHg, 軟化点 47~48°C, ヒドロキシ価 587, C: 64.35%, H: 11.77% の留分を 24.5 g えた。図 3-I に IR スペクトルを示す。この留分はおそらく 1-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-ドデカン-2-オール, C₁₀H₂₁CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH, (ヒドロキシ価

図2 1-(2-ヒドロキシエトキシ) ドデカン-2-オール (I), 2-(2-ヒドロキシエトキシ) ドデカン-1-オール (II) の赤外吸収スペクトル

図3 グリセリン付加物 (I), D-ソルビット付加物 (II), 1-フェノキシドデカン-2-オール (III) の赤外吸収スペクトル

609.0, C : 65.18, H : 11.67%) であるとおもわれる。収率 53%。

2・6 D-ソルビットとの反応

D-ソルビット (121.4 g, 1,2-エポキシドデカン (30.7 g) およびナトリウム (0.23 g) の混合物を 180°C で 4 時間かきまぜた。多量の水とエーテルを加えてエーテル溶液を水洗したのち蒸留を行なった。未反応エポキシドとして 8.5 g を回収し、蒸留残分 (bp > 250°C/3 mmHg) として 24 g をえた。残分は、軟化点約 50°C, C : 63.35%, H : 11.33% を示し、アルコールおよびエーテルに可溶で水にはほとんど溶けない。再結晶は成功しなかったが、おそらく残分はエポキシ付加物 ($C_{18}H_{38}O_7$ としての計算値 C : 58.99%, H : 10.45%) からなるものとおもわれる。図 3-II に IR スペクトルを示す。

2・7 フェノールとの反応

フェノール (94 g) にナトリウム (1 g) を溶解し、これに 150°C で 1.5 時間を要して 1,2-エポキシドデカン (37 g) を加え、さらに 150°C で 5.5 時間加熱した。生成物を熱水で洗浄した後、蒸留により bp 189~196°C/2 mmHg, mp 74.5~76.5°C の留分を 44 g えた。メタノールから再結晶すれば板状結晶がえられ、その性状は mp 79~80°C, ヒドロキシ価 202, C : 77.68%, H : 10.93%, 分子量 278.3 (ベンゼン溶媒による凝固点降下法) であった。図 3-III に IR スペクトルを示す。この結晶は、 α -ドデセンクロールヒドリンとフェノールとからえられた生成物 (後述) と混融しても融点の低下がみとめられないこと、および IR スペクトルが一致することから、1-フェノキシドデカン-2-オール, $C_{10}H_{21}CH(OH)CH_2OC_6H_5$ (ヒドロキシ価 201.5, C : 77.65%, H : 10.86%, 分子量 278.4) と考えられる。収率 77%。

1,2-エポキシドデカンのエーテル溶液に乾燥塩化水素ガスを 20°C 以下で吹きこみ、エーテル溶液を蒸留することによって、bp 146~153°C/3 mmHg, n_D^{20} 1.4556, C : 65.35%, H : 11.38% の留分を得、ガスクロマトグラフィーにより単一成分からなることがみとめられた。この留分はドデセンクロールヒドリン (計算値 C : 65.28%, H : 11.41%) と考えられる。この留分 (11 g) を濃硝酸 (22 g, 比重 1.38) で酸化 (湯浴上で約 2 時間) すると、bp 132~134.5°C/2 mmHg の留分 (6.8 g) をえ、その *p*-ブrom フェナシルエステルの性状は mp 67~68°C, C : 58.35%, H : 7.10% であった。したがって酸化生成物は α -オキシラウリン酸, $C_{10}H_{21}CH(OH)COOH$ (*p*-ブrom フェナシルエステル, $C_{20}H_{29}BrO_4$ としての計算値, C : 58.11%, H : 7.07%) と考えられるので、クロールヒドリンの構造は α -ドデセンクロールヒドリン, $C_{10}H_{21}CH(OH)CH_2Cl$ とおもわれる。また NMR スペクトルにおいても $-CH(OH)CH_2Cl$ のプロトン (H) にもとづくとおもわれる吸収が $\tau=6.50$ にみとめられ、同構造としての計算値 ($\tau=6.50$) とよく一致する※2 ($-CHClCH_2OH$ とした場合の計算値は $\tau=5.9\sim6.1$)。

α -ドデセンクロールヒドリン (5.5 g) を、ナトリウム (0.6 g) を溶解したフェノール (31.3 g) に加え、150°C で 4 時間加熱した。生成物を水洗した後蒸留により bp 189~191°C/2 mmHg の留分を 4.8 g え、これをメタノールから再結晶したものは mp 79~80°C, ヒドロキシ価 201, C : 77.66%, H : 10.79% を示すことから、1-フェノキシドデカン-2-オールと考えられる。収率

69%。

2・8 ベンゼンとの反応 ; Friedel-Crafts 反応

ベンゼン (200 ml) と塩化アルミニウム (30 g) の混合物に、かきまぜながら 6~10°C で 1,2-エポキシドデカン (46.2 g) を 6 時間で添加し、さらに 10°C 以下で 17 時間保った。生成物を常法により処理し、bp 137~148°C/3 mmHg (29 g) と bp 166~178°C/3 mmHg (22 g) の二つの留分をえた。第一の留分は n_D^{20} 1.4557, C : 65.41%, H : 11.35% の性状を示すこと、およびガスクロマトグラフィーにより α -ドデセンクロールヒドリンからなることがみとめられた。第二の留分は、 n_D^{20} 1.4967, ヒドロキシ価 210, C : 82.45%, H : 11.50% の性状を示すことおよび IR スペクトルにおいて一級水酸基にもとづくとおもわれる吸収 (図 4-I の○印, 1050 cm^{-1}) が観察されることから、2-フェニルドデカン-1-オール, $C_{10}H_{21}CH(C_6H_5)CH_2OH$ (ヒドロキシ価 213.8, C : 82.38%, H : 11.52%) と考えられる。収率 34%。

図 4 2-フェニルドデカン-1-オール (I), エポキシドの Friedel-Crafts 反応副生物 (蒸留残分) (II), エポキシドの重合物 (III) の赤外吸収スペクトル

表 4 に異なった反応条件における (A) クロールヒドリン留分, (B) 2-フェニルドデカン-1-オールおよび (C) 残留分の収量を示す (エポキシド 46.2 g 使用)。

表 4 ベンゼンとの反応結果

ベンゼン (g)	塩化アルミニウム (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	A (g)	B (g)	C (g)
79	30	還流	4.5	17	0	29
79	30	33	48	22	10	19
178	30	<10	24	29	22	5

残留分は、その IR スペクトル (図 4-II) がエポキシドのナトリウム触媒による重合物 (80°C, 24 時間) の IR スペクトル (図 4-III) ときわめてよく類似していることから、エポキシドの重合物と考えられる。

表 4 から、ベンゼンとの Friedel-Crafts 反応による 2-フェニルドデカン-1-オールの生成は反応温度が低いほど有利であるが、

※2 計算法は、L. M. Jackman (清水博訳), “核磁気共鳴” p. 75~97 (1962) 東京化学同人出版を参照。

クロロヒドリンの生成をさけることはできないものとおもわれる。

2・9 酸化エチレン付加物の合成

市販の酸化エチレンを 36% カセイソーダ液で処理してアルデヒドを除去しソーダライムで乾燥処理して使用した。

付加反応装置は榑原⁸⁾の方法にしたがい、反応管として内径 25 mm, 長さ 255 mm の試験管を用いた。反応管に 10.0 g の試料と 5 mol % の触媒 (カセイソーダ) を入れ、種々の反応温度 (110, 150 または 190°C) で 200±20 ml/min (20°C) の流量で上記酸化エチレンガスを吹きこみ、30 分または 60 分間隔で重量増加を測定して付加反応の進行状態を観察し、5, 10, 15 mol (試料 1 mol に対して) の酸化エチレン付加物を合成した。

付加物を合成する試料として、1,2-ドデカンジオール, 1,2-デカンジオール, 1,2-オクタンジオール, 1-フェノキシドデカン-2-オール, 2-フェニルドデカン-1-オール, *n*-ドデカノール, *n*-デカノールおよび *n*-オクタノールを用いた。最後の三つの一価アルコールは比較のために用いたものである。

付加反応の一例として、1,2-ドデカンジオールと *n*-ドデカノールの場合について各反応温度における酸化エチレンの付加状態を図 5 に示す。すべての反応温度においてジオールへの付加速度が一価アルコールへのそれよりも大きいことがみとめられるので、酸化エチレンはジオールの二つの水酸基に付加反応しているものと考えられる。

図 5 1,2-ドデカンジオールおよび *n*-ドデカノールへの EO 付加反応

各付加物の 0.1% (重量) 水溶液について、表面張力 (du Noüy の装置)、起泡力と 5 分間消泡度 (Ross-Miles 法) および流動点を測定した。

図 6 に、25°C および 45°C における各付加物の酸化エチレン (以下 EO と略記) 付加モル数による表面張力の変化を示す。

図 7 に、25°C および 45°C における各付加物の EO 付加モル数による起泡力の変化を示す。

図 6 1,2-ジオールおよび一価アルコールの EO 付加物の表面張力

○：ジオール，●：一価アルコール

図 7 1,2-ジオールおよび一価アルコールの EO 付加物の起泡力

○：ジオール，●：一価アルコール

図 8 に、25°C および 45°C における各付加物の EO 付加モル数による 5 分間消泡度の変化を示す。

図 9 に、各付加物の EO 付加モル数による流動点の変化を示す。

表 5 に、ジオールおよび一価アルコール以外の付加物の表面張力、起泡力、5 分間消泡度および流動点を示す。

図 10 に、一価アルコールおよびジオールのなかでもっとも起

8) 榑原, 藤原, 小森, 工化 59, 1149 (1956).

図8 1,2-ジオールおよび一価アルコールのEO付加物の5分間消泡度

○: ジオール, ●: 一価アルコール

表 5*

付 加 物	表面張力 (dyne/cm)		起 泡 力 (mm)		消 泡 度 (%)		流動点 (°C)
	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	
1-フェノキシドデカン-2- オール+10 EO	36.3	35.5	98	108	14	21	21
1-フェノキシドデカン-2- オール+15 EO	38.2	37.4	107	121	9	22	26
2-フェニルデカン-1- オール+20 EO	45.4	45.3	111	118	14	25	35

* 0.1wt% 水溶液について測定

図9 1,2-ジオールおよび一価アルコールのEO付加物の流動点

○: ジオール, ●: 一価アルコール

図10 表面張力, 起泡力, 5分間消泡度の濃度による変化

測定温度: 45°C, ○: 1,2-ドデカンジオール 5 EO 付加物, ●: n-オクタノール 5 EO 付加物

泡力の大きい *n*-オクタノール+5 EO 付加物および 1,2-ドデカンジオール+5 EO 付加物について, それぞれ 45°C における濃度による表面張力, 起泡力および消泡度の変化を示す。

0.1% 水溶液における 1,2-ジオール付加物と一価アルコール付加物を比較すると, 以下のようになる

表面張力 (図6) は, 全般に一価アルコール付加物の方が小さいが, C_8 のほかは大差がみとめられない。またいずれの場合も EO 付加モル数とともに大きくなっており, 45°C における方が 25°C におけるよりおおむね小さい。

起泡力 (図7) は, 炭素数が増すにつれて 1,2-ジオール付加物では大きくなり, 一価アルコール付加物では小さくなる傾向にある。EO 付加モル数による変化は全般に大きくないようである。温度による変化もありみとめられない。

5分間消泡度 (図8) は, 常に 1,2-ジオール付加物の方が大きい。炭素数による変化は一価アルコール付加物ではほとんどみとめられないがジオール付加物では炭素数が小さいほど大きい。EO 付加モル数および温度による変化はほとんどみとめられない。

流動点 (図9) は, すべてジオール付加物の方が低い。炭素数による変化はほとんどないが, EO 付加モル数が小さいほど低い。

濃度による変化 (図10) は, 起泡力のもっとも大きいものについて行なったが, 表面張力, 起泡力および5分間消泡度とも 0.05~0.1% の濃度範囲内では大きな差異がみとめられないようである。しかし表面張力はジオール付加物の方がやや変化が小さく, 起泡力は 0.2% 濃度の方がやや大きいとおもわれる。

3 考 察

1,2-エポキシアルカンと水酸基を含む種々の化合物との反応から得られた結果から, エポキシドの開環の方向などを各反応の場合についてつぎに考察してみる。

また生成物の利用の一環として行なった, 生成物の酸化エチレン付加物の界面活性についても検討を行なってみたいとおもう。

3.1 エポキシドの反応

水和反応では, エポキシ基は酸性試薬によって容易に開環するがアルカリ性試薬に対しては強い抵抗性をもつことが判明した。酸触媒反応では表2からおおむねつぎのことがみとめられる。

(1) 低級なアルキレンオキシドほど水和反応を受けやすい。

(2) 実験を行なった範囲内では H^+ の濃度が高いほどジオールの収率はよい。しかし H^+ の濃度が極度に高い場合には水和反応のほか異性化反応などの副反応が伴って必ずしもジオールの生成に有利とは考えられない。

(3) 試薬の使用量を増してもとくにジオール収率には変化がみとめられなかった。

水和反応の副生物は, 1,2-エポキシドデカンの水和反応では主としてジオールへの二次的なエポキシドの付加物であることがみとめられた。Graham らが行なった 1,2-エポキシ-2,4,4-トリメチルペンタンの水和反応では副生物はむしろ異性化によって生じたものであり, したがってエポキシドが長鎖状になるほど反応性が低下し異性化も起こりにくくなるものと考えられる。

エタノールとの反応では, 酸触媒およびアルカリ触媒ともに主生成物は同一であったのに対し, エチレングリコールとの反応では, 主生成物は触媒の種類により異なるものが得られた。なおエタノールおよびエチレングリコールとの反応生成物の構造を α -

ドデセンクロロヒドリンとアルコールとの反応生成物と比較することによって確かめようとしたが、クロロヒドリンが脱塩酸されエポキシドとなるため成功しなかった。

多価アルコールとしてエチレングリコールのほかにグリセリンと D-ソルビットを用いた反応を行なったが、グリセリンではその一級水酸基にエポキシドが付加していると考えられる。D-ソルビットとの反応生成物の精製が困難で、本研究においては詳細な結果はえられなかった。

フェノールとの反応では、生成物の構造を α -ドデセンクロロヒドリンからの生成物と比較することによって確かめた。エポキシドの開環はアルカリ触媒において二級水酸基を生じる方向であった。

ベンゼンとの反応は、その生成物から EO 付加物を合成するために行なったものである。

3・2 酸化エチレン付加物

ジオール付加物は、同炭素数の一価アルコールの付加物とくらべると、概して表面張力および起泡力に大きな差異はみとめられないが、消泡性にすぐれ流動点が著しく低い。最近合成洗剤の性質の一つとして消泡性がとくに問題にされるようになったが、高級 1,2-アルカンジオールの EO 付加物は消泡性に比較的すぐれ

ている特徴を有する。しかし合成界面活性剤としての有用性についてはこのほか洗浄性や乳化性など用途に応じた種々の試験の結果をまたねばならないであろう。また流動点の低いことも特徴で、酸化エチレンがジオールの二つの水酸基に付加して分子の分枝が大きくなったためと考えられる。

2-フェニルドデカン-1-オール (Ⅲ) 付加物は従来のアルキルフェノール (Ⅳ) の付加物と比較のために合成した (Ⅲでは水酸基

がアルキル基に含まれている)。しかし特にすぐれた性状はみとめられなかった。2-フェニルドデカン-1-オールはエポキシドとベンゼンとから塩化アルミニウム触媒を用いる Friedel-Crafts 反応によって合成した。反応条件が温和なほど収率は向上すると考えられる (表 4)。

1-フェノキシドデカン-2-オールの EO 付加物の界面活性は表 5 に示すとおりで顕著な特徴は見出せなかった。

終りに、界面活性の測定に便宜をいただいた第一工業製薬株式会社へ深く感謝を致します。

還元剤としての硫化ナトリウム類の挙動に関する考察†

(昭和 39 年 6 月 16 日 受理)

橋本 静信・砂本 順三*

種々の硫化ナトリウム類 (Na_2S_x における $x=1\sim 4$) の交流、および直流ポーログラムの測定を行なった。いずれも直流ポーログラムは、2 段の陽極酸化波がえられ、多硫化ナトリウムでは、第 2 波に吸着にもとづくと考えられる顕著な極大波が認められた。第 1 波は、 Na_2S_x における x の増加につれて波高は減少するが、半波電位はほとんど変化しなかった。しかし、第 2 波の半波電位 (極大波の頂点電位) は、 x の増加につれて次第に陰側に移動し、波高も増加した。この直流第 2 波の半波電位の示す順序は、合成条件下でこれらが還元剤として働くときの還元力、および還元速度の示す順序とよく一致した。

硫化ナトリウム類の 2 成分混合系の直流、および交流ポーログラムは、おのおの両成分に特有の半波電位の中間の値を有する唯一種の波形のみを示し、その半波電位は混合割合に応じて連続的に変化した。

水酸化ナトリウムとイオウ、および一硫化ナトリウムとイオウからえられる硫化ナトリウム類についてもポーログラフ的に検討、比較した。

1 緒 言

水硫化、硫化、および多硫化ナトリウムなどによって代表される一群の硫化ナトリウム類が芳香族ニトロ化合物、およびその還元中間生成物の還元剤としても知られる¹⁾のは周知のことであ

る。しかし、この硫化アルカリ還元に関する反応機構や、反応動力学的な研究²⁾は非常に少ない。その理由の一つとして、これら硫化アルカリの水溶液中における挙動が非常に複雑で、イオウイオンが種々の電価状態をとり、何段階もの酸化過程を取りうることなども考えられる。

一方、ハロゲンイオン、イオウイオン、およびそれらの酸化物のごとき陰イオンのポーログラフイーでも、これら陰イオンが水銀と反応して吸着現象を伴う複雑な電極反応をする。特に、硫

† 本報を「芳香族ニトロ化合物の硫化アルカリ還元に関する研究(第 4 報)」とする。第 3 報は、橋本、砂本、工化 67, 2090 (1964)。

* Shizunobu HASHIMOTO, Junzo SUNAMOTO 同志社大学工学部、工業化学教室：京都市上京区烏丸今出川上ル。

1) 例えば、P. H. Groggins, "Unit Proc. in Org. Synth.", p. 186 (1958)。

2) 例えば、H. Goldschmidt, H. Larsen, Z. Phys. Chem. 71, 437 (1910); Y. Ogata, et al, J. Am. Chem. Soc. 82, 2459 (1960)。