長鎖アルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウム塩の合成とその性状

(昭和 43 年 11 月 13 日 受理)

岡本 能樹・桜井 洗^{*1}

ホスホニウム型の界面活性剤として、4~18 までの偶数炭素数のアルキル基を持つアルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウム・ハライドをつぎの反応に従い合成した。

収率はヨウ化アルキルをアルキル化剤として用いた場合、88~98%，臭化ドデシルでは 34%，塩化ドデシルの場合は生成物は得られなかった。ドデコキシメチルクロリドでは水酸基との反応も起こり、水溶性の目的とするものは得られなかった。

生成物の水溶液について表面張力低下能を測定した結果、アルキル基の炭素数 12 のものが最もよく、28 dyne/cm (濃度 0.1%，温度 30°C，pH 3) であった。

1 緒 言

ホスホニオ基(-P⁺R₃)を親水性基とし、長鎖アルキル基を疎水性基とするアルキルホスホニウム塩誘導体の合成および界面活性性状についての研究報告はほとんどない。その一例であるドデシルトリメチルホスホニウムクロリドについての研究結果から、その原因は、それに対応するアンモニウム塩に比較して、すぐれた特質が認められないこと、およびその合成が難しいことなどが広く知られている¹⁾ためであると考えられる。

本報では繊維の防炎加工剤として注目されるようになってきたテトラキス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムクロリド (THPC) を原料として、4~18 の偶数炭素数のアルキル基を含むアルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウム塩を好収率で、反応 (2) の方法で合成し、その性状について検討した。

2 実験と結果

2.1 試 薬

THPC はホルマリンの塩酸水溶液にホスフィンガスを吹き込む方法²⁾によって合成し、酢酸で再結晶して用いた。mp 151°C。ヨウ化アルキル³⁾、臭化ドデシル⁴⁾、塩化ドデシル⁵⁾およびドデコキシメチルクロリド⁶⁾はそれぞれ対応するアルコールを原料として合成した。

2.2 アルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードタイトの合成

窒素気流中で THPC 38 g (0.2 mol) を無水エチルアルコール 100 ml に溶かし、これに水酸化ナトリウム 8 g (0.2 mol) を含

む 95% エチルアルコール溶液 100 ml をかきまぜながら加えた。生じた塩化ナトリウムを口別し、口液より減圧で溶媒を留去して、トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンを得た。

再びこれを無水エチルアルコール 200 ml に溶かし^{*2}、ヨウ化アルキルを 0.1 mol 加えて^{*3}、室温 (20~30°C)^{*2} で 12 時間よくかきまぜて反応を行なった。反応後、減圧で溶媒を留去して粘稠な粗生成物を得た。

2.3 アルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードタイトの精製

2.2 で得られた粗生成物はつぎの方法で精製した。すなわち、デシル-、ドデシル- およびテトラデシル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードタイトは 200 ml の *n*-ヘキサンを加え、よく振りまぜ、静置し、上ずみを分離し、未反応のヨウ化アルキルを抽出除去した。ついで粘稠な残分をエチルエーテル 300 ml に溶かし、再び静置し、不溶性の沈殿物すなわち、未反応のトリス-(オキシメチル)-ホスフィン除去し、エーテルを留去し、残分を高真空 (10⁻⁴ mmHg) で、約 60°C に加温し、乾燥して生成物とした。

アルキル基の炭素数 8 以下および 16 以上のものは抽出溶媒と乳化し易く、完全に分離ができないのでこの方法によっては精製しなかった。それらのものはつぎの溶出クロマトグラフィーにより精製した。

すなわちカラム内径 18 mm、長さ 500 mm で吸着剤はシリカゲル (Wakogel C-200、和光純薬製) を、180°C で 5 時間加熱処理し、デシケーター中に保存したものを用いた。溶出溶媒は *n*-ヘキサン、ベンゼン、ベンゼン：エタノール (4:1) および (2:3) 混合溶媒、およびメタノールをそれぞれ 150 ml づつ用いた。ヘキサデシル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードタイトについて行なった例を図 1 に示した。

それぞれの溶出部分について、溶媒留去後、赤外吸収スペクトルあるいは元素分析を行なって検討した結果、I はヨウ化ヘキサデシル、II はヘキサデシル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ヨードタイト、III はトリス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンおよび少量のトリス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンオキシド、あるいは THPC

*1 Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所：吹田市山田上。

1) 小田良平，有機合成化学，19，756 (1961)。

2) E. Müller, "Methoden der Organischen Chemie", Organische Phosphorverbindungen Teil 1", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1963) p. 98.

3) A. H. Blatt, et al, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 2, 322 (1950)。

4) A. H. Blatt, et al, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 2, 246 (1950)。

5) 小田良平，"応用有機合成化学" 岩波 (1951) p. 32。

6) 堀内 浄，岡本能樹，桜井 洗，工化，69，1302(1966)。

*2 ヨウ化ヘキサデシルおよびヨウ化オクタデシルの場合はエチルアルコール 500 ml 用い、後者の場合、さらに反応は 50°C で行なった。

*3 ヨウ化メチルおよびヨウ化ブチルの場合のみ 0.4 mol 加えて反応を行なった。

図1 反応生成物のカラムクロマトグラフィーによる分離

1; n-ヘキサン, 2; ベンゼン, 3; ベンゼン:エタノール(4:1),
4; ベンゼン:エタノール(2:3), 5; メタノール

を含むものと考えらる。IIIに含まれるホスフィンオキシド, THPCは反応(1)における水酸化ナトリウムの過不足によってか、未反応のトリス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンの空気酸化によって生じたものと考えられる。このクロマトグラフィーの条件ではこれらの分離はできなかった。

メチルおよびブチル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウム塩の合成はヨウ化アルキルを過剰に用いて反応を行ない、反応後、過剰のヨウ化アルキルを減圧で留去して最終生成物として、クロマトグラフィーによる分離精製は行なわなかった。

それぞれの反応生成物の収率, リンの分析値および水素発生等量の測定結果を表1に示した。表中, 水素発生等量はアルキル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウム塩 1 mol を過剰の水酸化ナトリウムで処理した場合, 反応(3)で発生する水素ガスのモル数をガスビュレットで測定した値である⁷⁾。

表1 アルキル-トリス-(オキシメチル)-ホスホニウム・ヨードサイトの収率, リン含有量および水素ガス発生等量

アルキル基	収率* (%)	リン含有量 (%)	(計算値) (%)	水素ガス発生等量
メチル	98**	15.8	(16.4)	—
ブチル	97**	9.9	(10.0)	—
ヘキシル	97	9.4	(9.2)	1.02
オクチル	96	8.7	(8.5)	0.98
デシル	95	8.0	(7.9)	1.01
ドデシル	95	7.4	(7.4)	0.96
テトラデシル	94	7.0	(6.9)	0.89
ヘキサデシル	92	6.4	(6.5)	—
オクタデシル	88	6.0	(6.1)	—

* 収率はヨウ化アルキルをもととして計算。

** 収率は THPC をもととして計算。

ヘキサデシル-, およびオクタデシル-, トリス-(オキシメチル)-ホスホニウムヨードサイトは反応速度が著しく遅かったのでガスの定量を行なわなかった。

生成物はオクタデシル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードサイト (融点 42~45°C) を除き, 他は粘稠な油状物質であった。

さらにこれらの生成物の構造を確認するため, つぎの結晶性誘導体へ導いた。

2.4 結晶性誘導体

2.4.1 テトラフェニルホウ素塩 メチル-, ブチル-, ヘキシル-, およびオクチル-トリス(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードサイトは, 水に溶かし, テトラフェニルホウ素ナトリウム⁸⁾の水溶液で処理すると白色結晶が得られた。これをアセトン-ペ

表2 テトラフェニルホウ素塩の融点およびリン含有量

アルキル基	融点(分解点) (°C)	リン含有量 (%)	(計算値) (%)
メチル	169~170	6.8	(6.7)
ブチル	143~145	6.1	(6.2)
ヘキシル	126~127	5.7	(5.8)
オクチル	111~113	5.5	(5.6)

ンゼン混合溶媒で再結晶し, 融点 (分解点) およびリンの分析を行なった。結果を表2に示した。

しかしアルキル基の炭素数 10 以上のものは油状物となり結晶として得ることができなかった。

2.4.2 ホスフィンオキシド誘導体 2.4.1 で結晶として得られなかったデシル-, ドデシル-, テトラデシル-, ヘキサデシル-, およびオクタデシル-トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスホニウムヨードサイトを過剰の 1N 水酸化ナトリウム水溶液で, 80°C で5時間処理し, アルキル-ビス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンオキシドとし, これを 95% エタノールで再結晶した。それらの融点およびリン含有量を表3に示した。

表3 アルキル-ビス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンオキシドの融点およびリン含有量

アルキル基	融点 (°C)	リン含有量 (%)	(計算値) (%)
デシル	65~71	12.0	(12.4)
ドデシル	66~70	10.2	(11.2)
テトラデシル	64~72	10.8	(10.1)
ヘキサデシル	65~71	9.1	(9.3)
オクタデシル	67~72	7.6	(8.5)

融点にはほとんど差がなく, いずれもその範囲が大きかった。赤外吸収スペクトルではいずれも 1120~1125 cm⁻¹ にホスフィンオキシドの P=O の吸収⁹⁾ が, また 3584~3585 cm⁻¹ に水酸基の吸収が認められた。

2.5 アルキルハライドの反応性の比較

2.5.1 臭化および塩化ドデシル 2.2 と同一の反応条件で行ない, 溶出クロマトグラフィーで分離定量し, 収量を求めた。臭化ドデシルでは 34%, 塩化ドデシルでは反応生成物は得られなかった。

2.5.2 ドデコキシメチルクロリド

2.5.2.1 エチルアルコールを溶媒とする場合 2.2 と同一の反応条件で行なった。溶媒を留去すると残分は二層に分離し, 上層は粘度も低く, エーテルに可溶であり, また蒸留も可能で, 生成物 19.6 g (bp 146~147 (6 mmHg), n_D^{20} 1.4304) が得られた。分析値 (C₁₈H₃₂O₂ としての計算値) C% 73.7(73.7), H% 13.3(13.2)。赤外吸収スペクトルでは 1050, 1120 cm⁻¹ に大きい吸収が認められ, これは C-O-C-O-C の吸収によるものと考えられる⁹⁾。得られた生成物は, エトキシメチル-ドデシルエーテルと考えられる。過剰のエチルアルコールにドデコキシメチルクロリドを加えると, それを蒸留して得られるものはドデシルアルコールのみであるが, これにトリエチルアミンを加えておくとエトキシメチル-ドデシルエーテルが得られる。上の反応では, トリス-(ヒドロキシメチル)-ホスフィンがアミンと同様, 単なる脱塩酸剤と

8) N. Kocheshkov, "Methods of Elementary Organic Chemistry", Vol. 1, The World Publishing Co. New York (1967) p. 52.

9) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, Inc., New York (1958) p. 116.

7) M. Grayson, J. Am. Chem. Soc., 85, 79 (1963).