アルキルヒドロキシスルホン酸サルトンの加水分解とその機構

(昭和45年10月15日受理)

森 昭・永山 升三・万代 宏^{*1}

アルキルヒドロキシスルホン酸サルトン（脂肪族サルトン）の加水分解により、ヒドロキシスルホン酸とアルケンスルホン酸を生成する。脂肪族サルトンの高温加水分解生成物の検討、および、水-アセトン、水溶媒中での1,3-プロパンサルトン、1,3-ブタンサルトン、1,3-ドデカンサルトンの加水分解動力学の研究より、脂肪サルトンの水中での加水分解は、 $B_{AL} 1-E 1$ 機構が進むが、強アルカリ下、非水溶媒混合系では、 $S_N 2-E 2$ 反応も起こっていることがわかった。

一方、 $H_2^{18}O$ 、 D_2O を用いたトレーサー実験より、この反応は $OH^\ominus$ イオン、および水による求核置換反応であり、サルトンの C-O 切断、S-O 切断の割合は、1,3-ドデカンサルトンで、水中で 89% C-O 切断の結果を示したが、加水分解生成物が複雑であるため、精製に問題があり、さらに検討を必要とする。

イオン化能 (Y)¹⁾を用いて、水に難溶性の長鎖アルキル置換サルトンの水中での加水分解速度定数を求めることは、一般に可能であり、1,3-ドデカンサルトンの時、 $k_1^0 = 8.86 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1})$ である。これは、加水分解反応速度を求める上で工業的に有用である。

1 緒 言

長鎖 α -オレフィンに無水硫酸でスルホン化すると、主生成物としてサルトン、アルケンスルホン酸が生じるが、その大半がサルトン類であるため、優秀な洗剤にするためには、加水分解過程を経る必要がある。

ところで、 α -オレフィンと無水硫酸反応生成物系を出発物とする種々加水分解条件と、生成物との定性、定量的な研究は数多くなされているが、その根本的とも言うべき、脂肪族サルトンの加水分解機構については未知で、従来の研究として脂肪族サルトンの加水分解において生成するアルケンスルホン酸の二重結合位置が、分解条件で種々に変化することより、加水分解において、C-O 結合の切断が起こると Bordwell²⁾、Püschel³⁾らが述べ、また一方、Willems⁴⁾、Bordwell²⁾らは、サルトンの加水分解反応を水溶媒中、種々の pH で行ない、一次反応である事を示している。強酸のアルキルエステルである第二アルキルスルホン酸エステルは、一般に $S_N 1$ 型の反応を行なうと言われているが、サルトンにおいてもそれに近い挙動が予想される。

そこで著者らは、サルトンの加水分解における S_N 反応について、高温での加水分解生成物の確認、定量、ならびにその動力学的研究を行なった。これより得られた機構については、 $H_2^{18}O$ 、 D_2O トレーサーを用いてさらに考察した。また反応系の電解質の影響、溶媒効果、サルトンの置換基効果についても検討した。

一方、用いた溶媒のイオン化能 (Y)¹⁾を用いて、長鎖アルキル置換サルトンの水中での加水分解速度定数 (k_1^0) の算出を試みた。

本実験で得られた脂肪族サルトンの加水分解機構は、長鎖 α -オレフィンと無水硫酸反応機構を考える上に、有用な知見を与えるものと考えられる。

2 実 験

2.1 試 薬

1,3-ドデカンサルトン (C_{12} 1,3-サルトンと以下記す) は、カプリン酸より、Püschel⁵⁾、Willems⁴⁾らの方法により合成した。無色針状結晶：mp 50.9~51.0°C，元素分析結果：H 9.38%，C 57.90%，S 12.96%（計算値：H 9.74%，C 58.03%，S 12.91%）。

1,3-ブタンサルトン（以下 C_4 1,3-サルトンと記す）は、Willems^{4,6)}らの方法により、アセト酢酸エチルエステルと亜硫酸酸素ナトリウム-ホルムアルデヒド付加物より合成した。

bp 129°C/2.5 mmHg, n_D^{20} 1.4518, 元素分析結果：H 6.24%，C 35.46%，S 23.76%（計算値：H 5.92%，C 35.28%，S 23.55%）。

1,3-プロパンサルトン (C_3 1,3-サルトン) は、市販品を減圧蒸留して用いた。bp 113.0~114.5°C/3 mmHg。

次に動力学実験に用いた溶媒はすべて蒸留精製した。

過塩素酸ナトリウムは市販品特級をそのまま用いた。

$H_2^{18}O$ 、 D_2O 、NaOD は次のものを用いた。

$H_2^{18}O$: Yeda Research and Development 社（イスラエル）製，1.742 ^{18}O atm %。

D_2O : E. Merck 社製（西独），D : 99.75%。

NaOD : E. Merck 社製（西独），D : 99% 以上，40% NaOD- D_2O 溶液。

2.2 高温加水分解生成物確認定量

2.2.1 加水分解法 5g の C_{12} 1,3-サルトンを 200 ml の水とガラス製オートクレーブ中に加え、次の条件で加水分解した。

温度：130，160°C，時間：60，30 分

当量数 カセイソーダ：2，1 当量（サルトンに対して）

硫酸：27，4.5，1 当量（サルトンに対して）

加水分解生成物は中和した後、同量のエチルアルコールを加え、60 ml 石油ベンゼンで未反応サルトンを抽出後、脱ボウ硝、脱溶媒、乾燥を行なった。

2.2.2 アルケンスルホン酸 (ANS)，ヒドロキシアルカンスル

5) F. Püschel, C. Kaiser, *Chem. Ber.*, 97, 2921 (1964).

6) J. Willems, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 64, 409 (1955).

*1 Akira MORI, Masuzo NAGAYAMA, Hiroshi MANDAI
ライオン油脂(株)研究部：東京都江戸川区平井。

1) A. H. Fainberg, S. Weinstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2770 (1956).

2) F. G. Bordwell, C. E. Osborne, R. D. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2698 (1959).

3) C. Kaiser, F. Püschel, *Chem. Ber.*, 97, 2926 (1964).

4) J. Willems, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 64, 747 (1955).

ホン酸 (HOS) 生成割合定量 臭素価を測定し, ANS の割合を算出し, 残りを HOS とした。

2・2・3 ANS 中の二重結合位定量 加水分解生成物をRudloff⁷⁾の方法により酸化しカルボン酸とし, このメチルエステルのガスクロマトグラフィー⁸⁾ よりもとのサンプル中の二重結合位を定量した。

2・2・4 HOS 中の OH 位置の確認 加水分解生成スルホネートを, パラジウム-炭素存在下で水素添加し, Zollinger⁹⁾らの方法によりこれをチオニルクロリド-*N,N*-ジメチルホルムアミドを用いて, スルホニルクロリドに変え, クロルスルホニルクロリドの NMR スペクトルより, もとの HOS の OH 位置を決定した。各 HOS の τ 値は次の値を用いた。

2・3 加水分解反応速度の測定

C₃, C₄, C₁₂, 1,3-サルトン, を水, 水-非水溶媒中, 定温下で pH スタット (東亜電波製, HS-1B) を用い, 一定 pH のもとでサルトンを加水分解し, 分解したサルトン量は, 分解の結果生じたスルホン酸による pH 低下を, 一定 pH に保つのに要したカセイソーダ量より算出した。

加水分解系は空気中の炭酸ガスの影響を除くため, 窒素置換系で行なった。また反応系のイオン強度を一定にするため, 過塩素酸ナトリウムを加えた。

2・3・1 加水分解条件

試料濃度: 0.02 mol/l

溶媒: 水, 20~75 vol % アセトン-80~25 vol % 水, 70 vol % アセトニトリル-30 vol % 水, 70 vol % ジオキサン-30 vol % 水, 100 ml

カセイソーダ溶液; N/10 水溶液 (ただし pH 12, 0~20 vol % アセトン-100~80 vol % 水溶媒中ではいずれも N/2 水溶液を用いた)

イオン強度; 0, 0.5, 0.8

温度; 20~50 ± 0.05°C

pH; 3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 12.0

2・3・2 反応速度定数 (k_1) の決定 一次式を用い, はじめのサルトン量を S , t 秒間に分解したサルトン量を S' として, $\log S/S - S'$ 対 $t(\text{sec})$ をプロットして, その勾配より k_1 を求めた。

2・4 重水 (D₂O), 重酸素水 (H₂¹⁸O)

系での加水分解

2・4・1 D₂O 中での加水分解 C₃ 1,3-サルトンを 2・3・1 と同様にして, D₂O 中, pH 7, 25, 40 ± 0.05°C で加水分解を行ない, 加水分解速度 (k_D) を測定した。

2・4・2 H₂¹⁸O 中での加水分解 H₂¹⁸O 10 ml に ¹⁸O でラベルしたカセイソーダ

(Na¹⁸OH) [ナトリウムエトキシドと, H₂¹⁸O より常法により合成したもの] 164 mg (4 × 10⁻³ mol) と C₁₂ 1,3-サルトン 980 mg (4 × 10⁻³ mol) を加え, 95°C で 2.5 時間加水分解を行なった。反応終了後, 内容液の pH が 12 以上であることを確認した。反応生成物より未反応サルトンを石油エーテルで抽出分離, 再結晶した (得量 150 mg)。水層は N/10 塩酸で中和し, さらに脱溶媒, 脱食塩を行ない, スルホン酸塩を得た (得量 730 mg)。

次に, スルホン酸塩 200 mg を前述 Zollinger⁹⁾ らの方法により, クロル化しクロルスルホニルクロリドに変えた (得量 112 mg)。

ここで得られた回収サルトン, スルホン酸塩, クロルスルホニルクロリドについて ¹⁸O 含量を Rittenberg Porticarbo 法¹⁰⁾ により定量した。

3 結果と考察

3・1 高温加水分解生成物確認定量

C₁₂ 1,3-サルトンを 130, 160°C, 水中で加水分解した結果を表 1 に示す。これより次のことがわかる。ANS : HOS 生成割合で, ANS 量はアルカリ 1, 2 当量存在下では 25~35% で, この量は温度, 時間により余り影響を受けていないが, 強いて言えば高温でやや ANS が増加している。しかし酸性条件では ANS の割合は増加し, 硫酸 1 当量存在下では ANS は 36% になり (130°C, 60 分), 160°C では 47% に増加している。同じ温度でさらに硫酸を 4.5 当量から 27 当量に増やすと, ANS の割合は 67~80% にも増加している。

以上の事より ANS が酸性下, 高温で増加するから, カルボニウムイオンを経る脱離反応が起こっていると考えられる。

次に ANS 中の二重結合の位置について検討したところ, 酸性, アルカリ側いずれの場合も Δ^3 が主であり, Saytzeff 則の配向を主としてとっていることがわかる。酸性条件が強くなるにつれて Δ^4 以降の割合が増加している。しかし, Δ^2 の割合はいずれにおいても余り大差ない。一方, Δ^1 は確認できなかった。

二重結合はいずれの場合も Δ^6 あたりまで移動するが, 酸性下では二重結合の分布がより内部の方へ移動し, Δ^3 の割合がそれだけ減少している。これは明らかに, カルボニウムイオンのヒドリッドシフトによる異性化を示しているものと思われる。

表 1 C₁₂ 1,3-サルトン加水分解生成物

加水分解条件				アルケンスルホン酸								ヒドロキシスルホン酸	
温度 (°C)	時間 (min)	アルカリ当量	酸量	全量 (%)	Δ^1 (%)	Δ^2 (%)	Δ^3 (%)	Δ^4 (%)	Δ^5 (%)	Δ^6 (%)	全量 (%)	OH位置	
130	60	NaOH	2	24	0	34	56	10	0	0	76	3-HOS	
160	30	〃	2	25	0	31	62	7	0	0	75	3-HOS	
130	60	〃	1	33	0	31	59	10	0	0	67	—	
160	30	〃	1	35	0	33	58	9	0	0	65	3-HOS	
130	60	H ₂ SO ₄	1	36	0	30	56	11	2	1	64	—	
160	30	〃	1	47	0	32	37	23	7	1	53	3-HOS 4-HOS	
160	30	〃	4.5	67	0	29	36	26	8	1	33	—	
160	30	〃	27	80	—	—	—	—	—	—	20	—	

7) E. von Rudloff, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 33, 126 (1956).

8) 舟阪, 池川, “最近ガスクロマトグラフィー (II)”, 643 (1965).

9) H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chem. Acta*, 42, 1653 (1959).

10) S. Oae, T. Kitao, Y. Kitaoka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 38, 543 (1965).

次に HOS のクロルスルホニルクロリドの NMR スペクトル結果を表 1 に示した。表に示すように、酸性、アルカリ両側で 3 HOS が確認されたが、2 HOS はいずれにおいても確認されなかった。一方、4 HOS は酸性側のみで確認された。これよりヒドリドシフトは外側へ起こりにくい事¹¹⁾がわかり、ANS 中の Δ^+ が存在しないことが納得できる。

3.2 加水分解の動力学的検討

3.2.1 C_{12} 1,3-サルトン加水分解 各濃度、温度、pH における k_1 の値を表 2 に示す。これをもとにして次の点について検討した。

(1) $\log k_1$ と pH の関係 50°C で同じ濃度別に $\log k_1$ と pH の関係を図 1 に示す。図より $\text{pH} \leq 7$ まではっきり一次式を示すが、アルカリ側では曲線が少し上昇している。けれども pH 7, pH 12 の $\log k_1$ の差は 1 以下 (k_1 ではオーダーの差) である。従って一次反応であると結論できる。

$\log k_1$ の値は明らかに強アルカリ側で急上昇している。これはアセトン濃度の高い水溶液中で反応を行なったためであり、非水溶媒の性質が残っていると考えられ、 H^+ は強く溶媒和されるが、

表 2 C_{12} 1,3-サルトン加水分解反応速度定数 ($k_1 \times 10^6 [\text{sec}^{-1}]$)

		(50°C)			
アセトン濃度 pH	65 (Vol%)	70	72.5	75	
4	6.16	4.37	3.38	2.78	
5	6.16	4.28	3.29	2.88	
7	6.10	4.74	3.70	2.71	
10	6.53	5.57	3.66	3.01	
12	8.63	6.28	5.61	4.58	

		(pH=7)			
アセトン濃度 温度(°C)	65 (Vol%)	70	72.5	75	
35	1.29	1.15	0.81	0.64	
40	2.30	1.53	1.36	1.05	
45	3.96	2.62	2.35	1.96	
50	6.10	4.74	3.70	2.71

図 1 C_{12} 1,3-サルトン加水分解における $\log k_1$ と pH の関係 (50°C)

○: 65 vol % アセトン溶液中, ×: 70 vol % アセトン溶液中
△: 72.5 vol % アセトン溶液中, □: 75 vol % アセトン溶液中

OH^- は水素結合による溶媒和を受けないから非常に強力となり、活動度が非常に高められた状態と考えられる。従って ^-OH (塩基) が反応に関与している反応と考えれば説明がつき、エステル加水分解で一般に言われる $B_{AL}-E$ 1 機構がこの場合あてはまると思われる。

この事はさらに C_3, C_4 1,3-サルトンを用い検討した。

(2) C_{12} 1,3-サルトンの水中での加水分解速度定数 (k_1^0) の決定 C_{12} 1,3-サルトンは水不溶性のため 65~75 vol % アセトン-水溶液中で測定を行なった。この場合通常の $\log k_1$ と濃度の関係曲線から、アセトン濃度 $\rightarrow 0$ の点へ外挿して求める方法は、 k_1^0 の値が大きくなりすぎる。そこでサルトンに近い反応 (S_N1) を行なう *t*-ブチルクロリドについての水-アセトン (vol %) に対するイオン化能 $Y^{11)}$ (25°C での値) を用い k_1^0 を求めた。

アセトン (vol %)	Y
0	3.47
65	0.43
70	0.07
72.5	-0.11
75	-0.30

C_{12} 1,3 サルトンの各濃度 (Y) の 25°C における $\log k_1$ は表 2 の各濃度の値を Arrhenius プロットし外挿法で求めた。図 2

図 2 C_{12} 1,3-サルトンの加水分解における $\log k_1$ と Y の関係

25°C , pH 7

図 3 C_3 1,3-サルトンの水-アセトン溶媒中での加水分解における $\log k_1$ と Y の関係

25°C , pH 7

(図中数字はアセトン vol %)

11) 永山升三, 岡田広司, 森 昭, 富山新一, 工化, 72, 2248 (1969).

に C_{12} 1,3-サルTONの $\log k_1$ と Y の関係を示す。明らかに直線 $\log k_1 = 0.422 Y - 6.515$ で示される。 $Y = 3.47$ を代入して、 $k_1^0 = 8.86 \times 10^{-6}$ (25°C の値) を得た。

この Y の使用が一般に長鎖サルTONに適用できることを確認するために、 $S_N 2$ 性がより大きいと思われる第一サルTONである C_3 1,3-サルTONを用いて、0~70 vol % アセトン中で $\log k_1$ を求め Y との関係求めた。結果を図3に示す。これより明らかに直線関係があり、 Y の使用妥当性が証明される。

3.2.2 C_3, C_4 1,3-サルTON加水分解 C_{12} 1,3-サルTONで述べた、 $B_{AL} 1-E 1$ 機構をさらに検討するために、 C_3 1,3-サルTONの加水分解を、水中、70 vol % アセトン-水中で、 C_4 1,3-サルTONの加水分解を水中で行なった。結果は図4、図5のようになった。これより C_3 1,3-サルTONにおいても、アセトン比の大きいアセトン-水系では、 C_{12} 1,3-サルTONが示したのと同じような $\log k_1$ の増加が、アルカリ側で認められまったく同じ型の反応が起こっていると結論できる。ところで、溶媒和力が強力である水中の反応では、前述した $\ominus OH$ による効果がないため、各 pH において $\log k_1$ は一定値をとるものと思われ、 $B_{AL} 1-E 1$ 反応が起こっていると考えられる。

3.2.3 動力学的定数 図6に C_3, C_4, C_{12} 1,3-サルTONの 65 vol % アセトン中、 25°C 、pH 7 における Arrhenius プロットを示す。これらより表3の動力学的定数が得られた。ここでは比較のため水中での k_1 、Bordwell²⁾ のデータを示した。

$S_N 1-E 1$ 反応であるにもかかわらず $\Delta S^\ddagger$ が負であることは、溶媒和对イオンの存在を示し、特に興味あることは、 C_3 1,3-サルTONと C_4 1,3-サルTONの k_1 が 65 vol % アセトン水溶液で

図4 C_3 1,3-サルTON加水分解における $\log k_1$ と pH の関係

○: 70 vol % アセトン中 25°C 、0.5 mol, ×: 水中、 25°C 、0.5 mol

図5 C_4 1,3-サルTONの水中での加水分解における $\log k_1$ と pH の関係

25°C 、0.5 mol

図6 C_3, C_4, C_{12} 1,3-サルTONの 65 vol % アセトン中における加水分解反応の Arrhenius プロット、pH 7、0.5 mol

×: C_3 1,3-サルTON, ○: C_4 1,3-サルTON, △: C_{12} 1,3-サルTON

表3 動力学的定数 (65 vol % アセトン中、 25°C)

	$k_1 \times 10^6 (\text{sec}^{-1})$	$E_a (\text{kcal/mol})$	$\Delta S^\ddagger (\text{e.u.})$
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ O—SO ₂	1.88 21.5(水中) 13.0(20°C)*	20.2 20.4±0.1*	-17.1 -13.8(40°C)*
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ O—SO ₂	1.06 32.6(水中) 16.0(20°C)*	20.4 21.2±0.3*	-17.5 -10.6(40°C)*
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ O—SO ₂	0.407** 8.86(水中)	20.6	-18.8

* Bordwell の水中でのデータ²⁾

** 図5 Arrhenius プロットより

は前者が大きいのに水中では逆に小さくなっている。そこで、両者の E_a と $\Delta S^\ddagger$ を比べると、 E_a の差にくらべ $\Delta S^\ddagger$ の差が大きいことからエントロピー項がきいて来ているように思われる。すなわち、溶媒和された中間体対イオンの自由回転において、水中では問題にならなかったメチル基も、溶媒和力の弱いアセトン-水系では障害を与え、 $\Delta S^\ddagger$ を小さくするものと思われる。長鎖置換基ではアセトン-水系はもちろん、水中でも障害を与え、反応速度を減少させるものと思われる。

3.2.4 イオン強度の影響 サルTONの加水分解におけるイオン強度の影響を見るために、 $S_N 2$ 性がより強いと思われる。 C_3 1,3-サルTONについて検討した。表4より見て弱いが、塩類効果があるため遷移状での電荷の増大が見られ、 $S_N 1$ 型の反応と考えられる。

3.2.5 溶媒効果 水-各種非水溶媒系における $\log k_1$ と pH の関係について図7に示す。ここで、 $\log k_1$ の大きさは各溶媒系のイオン化能できいて来るが、特に強アルカリ側での $\log k_1$ の増加は非水溶媒の ϵ (誘電率) が大きい程著しい。もし、 $S_N 2$ 反応がアルカリ側で主反応とすると、この $\log k_1$ の変化は逆であるから、 $S_N 2$ 型反応が主反応とは考えにくい。そこで、 $S_N 1-E 1$ 反応が非常に大きな割合をしめているとした方がよい。しかしながら非水溶媒-水系で、アルカリ側では $S_N 2-E 2$ 反応も起こっていると考えられる。

表4 C_3 1,3-サルTONの加水分解におけるイオン強度の影響 (25°C 、70 vol % アセトン中)

pH	イオン強度 0		0.5		0.8	
	k_1	$6 + \log k_1$	k_1	$6 + \log k_1$	k_1	$6 + \log k_1$
4	0.132	0.121	0.121	0.114	0.144	0.158
10	0.147	0.167	0.161	0.207	—	—
12	0.184	0.265	0.209	0.320	0.259	0.413

図7 C₁₂ 1,3-サルTONの加水分解における溶媒効果 (40°C)

○: 70 vol % アセトン中, 0.5 mol, ×: 70 vol % アセトニトリル中, 0 mol, △: 70 vol % ジオキサン中, 0 mol

表5 C₃ 1,3-サルTONの加水分解における D₂O 溶媒同位体効果

	$k_H \times 10^6 (\text{sec}^{-1})$	$k_D \times 10^6 (\text{sec}^{-1})$	k_H/k_D
C ₃ 1,3-サルTON, 水中 pH 7, 25°C	21.5	20.8	1.03

表6 C₁₂ 1,3-サルTONの H₂¹⁸O 中加水分解生成物¹⁸O 過剰 atom % と切断箇所

試料	加水分解条件	H ₂ ¹⁸ O 中, 95°C pH>12
Na ¹⁸ OH-H ₂ ¹⁸ O		1.742
回収サルTON		0.000
スルホン酸塩		0.266
クロルスルホンクロリド		0.059
C-O 切断 (%)		89
S-O "		11

3・2・6 加水分解における D₂O 溶媒同位体効果 C₃ 1,3-サルTONを D₂O で加水分解したが, 表5に示すように溶媒の同位体効果が認められなかった。

これよりこの反応は, [⊖]OH イオン, および水中で加水分解を行なったから一般的に考え, 水による求核置換反応であると結論できる。

3・2・7 C₁₂ 1,3-サルTONの H₂¹⁸O による加水分解 加水分解生成物, およびクロル化物の¹⁸O 過剰率より, 強アルカリ下での C-O 切断の割合を調べた。この結果は表5に示す。これより考え水中では S_N 1-E 1 反応のみと考えていたが, 強アルカリ下では一部 S-O 切断が起こり, S_N 2-E 2 反応も起こって来ることが認められる。

しかしながら長鎖アルキル置換サルTONは, 加水分解で ANS, HOS をともに生成するため, 両者の¹⁸O 過剰率を変えないで精製することは非常に困難であり, クロルスルホンクロリドに関

しても同様に困難である。したがってさらに検討を続行する必要がある。なお回収された未反応サルTON中には¹⁸O を含まないことより, S 攻撃 2 分子反応の中間体

は通らないと結論できる。

4 結 論

以上の結果より, サルTONの加水分解は B_{AL} 1-E 1 機構で進み, しかも塩基は [⊖]OH イオン, あるいは一般的に [⊖]OH イオンおよび水による求核置換反応であり, 水はまた溶媒として働き, 反応物, 中間体を溶媒和してイオン化を助ける。

さらに反応系が強アルカリ下, 非水溶媒-水系では S_N 2-E 2 反応も起こって来ることが認められた。

ここで得た機構は, サルTONの加水分解において, 中間体として対イオン (R-[⊕]CH-CH₂-CH₂-[⊖]SO₃) を通ることを確認するもので, これは長鎖 α-オレフィンに無水硫酸で反応させた時, 生成する中間体 (R-[⊕]CH-CH₂-CH₂-[⊖]SO₃) と同型のもので, ここで得られたサルTONからの中間体挙動の知見は, そのまま α-オレフィンと無水硫酸の反応を論ずる上に役立つものと思われる。

B_{AL} 1-E 1 機構

または

(1969 年, 1970 年, 日本化学会第 22 年会, 第 23 年会一部講演)

終始御指導, 御鞭達をいただき, また本研究の発表を許可された, ライオン油脂(株)専務取締役富山新一博士, ならびに合成実験に協力を得た青木 誠, 阪谷武信の両氏に深く感謝致します。

また本研究に種々御指導戴き, かつマスマススペクトル測定に直接御援助いただいた, 大阪市立大学大饗 茂教授, 同教室の方に深く感謝致します。