文 献

- 1) D. F. Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3221 (1930).
- 2) O. Roelen, U. S. P., 2327066 (1943).
- 3) 兒玉信次郎, 最近の化学とその應用, 第二集, p. 118.
- 4) 日比野英一, 高壓瓦斯協會誌, **15**, 91 (昭和 26).
- 5) H. H. Storch, *Chem. Eng. Progress*, **44**, 477 (1948).
W. J. Sparks et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 665 (1949).
W. F. Gresham et al., U. S. P., 2437600 (1948).
P. Spijker et al., U. S. P., 2486693 (1949).
- 6) G. M. Whitman, U. S. P., 2462448 (1949).
- 7) W. Sherwood *Petroleum Processing*, **4**, 794 (1949).
J. T. Harlan, U. S. P., 2504682 (1950).
- 8) H. Adkins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 383 (1948).
- 9) 兒玉信次郎, 日化總會講演 (昭和 27).
- 10) A. I. M. Keulemans et al., *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 298 (1948).
- 11) J. W. Copenhaver, *Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*. (1949).
- 12) H. Adkins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3051 (1949).
- 13) F. Asinger, *Ber.*, **75**, 1247 (1942).
- 14) L. E. Craig et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3277 (1950).
- 15) A. Willemant, *Bull. Soc. Chim.*, **14**, 152 (1947).
- 16) I. Wender, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4375, 4842 (1950).
- 17) *Chem. et Eng. News*, p. 2446 (1950).
- 18) G. C. Hall, *Chem. Age*, p. 115 (1947).

却器を通して混入している液状物を分離し, 250°C に加熱してメタナイガーに通し, 鐵觸媒上で混つている一酸化炭素をメタンに変え, 一酸化炭素を完全に除いた後水添工程の入口に送る。

又第二反應塔下部より出した生成物は 10atm. に落して分離器に送り, 溶けたガスを除いた生成物は濾過機に送る。濾過機はパッチで行われ, 常に窒素氣流を流してある。主成物の濾過が終ると新しい原料オレフィンを濾過の方向とは逆に下から通し, 濾過機に残った觸媒を原料オレフィンに混ぜてこれをオキシ工程に送る。この間の二工程を経て生成物を觸媒と分離し, 分離した觸媒を新しいオレフィンに混ぜてもとのオキシ工程に送るまでの一回循環に要する時間は原料オレフィン 700l の場合約一時間であると云われる。

次に濾過して觸媒を分離された生成物の精製は使用した原料オレフィンの種類により異なり, 原料オレフィンの沸點範圍が 30°C 以内の場合は蒸溜によりアルコールと未反應オレフィンとの分離が行われるが, 若し原料オレフィンの沸點範圍が廣い場合は硝酸法によりアルコールの硝酸エステルにして分離される。

以上オキシ反應並びにその工業的應用について述べた。オキシ法は現在では工業的に廣く利用され種々の製品が大規模に生産されている様であるが, 反應機構に關する詳細なる研究は未だ殆んど行なわれておらず現在では假定の段階に過ぎない。

最後に原稿の一讀を煩わし, 種々御注意を賜つた兒玉信次郎教授に感謝の意を表する次第である。

(昭和 27 年 7 月 4 日受理)

脂肪族化合物のスルホクロル化

Sulfochlorination of Aliphatic Compounds

奥 田 重 喜*

Shigeki Okuda

緒 言

芳香化合物では sulfochloride 基の導入は簡単であるが, 脂肪族化合物では特別な場合の外は行うことは出来ない。従來脂肪族の sulfochloride は鹽化アルキルに亞硫酸ソーダ等を反應せしめるか, mercaptan 或は merca-

ptide を酸化して sulfonic acid 或は sulfonate としてから五鹽化磷を作用せしめ, 或は alkyl magnesium halide に鹽化スルフリルを作用せしめて作られて來た。現在では五鹽化磷の外にオキシ鹽化磷 benzotrichloride, 鹽化チオニル或は三鹽化磷も用いられるが, これらの方法では sulfonic acid 或は sulfonate は無水物にせねばならず, 少し多量になると非常に面倒であり, しかもこれらの方法は一部分解を來たし鹽化アルキルを伴い收量

*愛媛大學工學部

も悪く高価なものになることは既に知られている。

1936年 Johnson-Sprague 及び Reed が脂肪族 sulfochloride の調製及び工業的製造法を發表する迄は長い間 sulfochloride は種々の化合物を作る反応性ある中間體として認められていたがその研究は餘り顧みられなかつた。スルホンアミド系の醫藥の發達に伴い sulfochloride の研究は促進せられ、更に第二次大戰は浸透劑として高級脂肪族スルホン酸鹽を要求した。現在高級な alkyl, alicyclic, aralkyl の sulfochloride は浸透劑を第一に、乳化劑、潤滑劑の流動點降下劑、漂白劑、髹劑、織物助劑、可塑劑、防蝕劑或は合成樹脂等の原料としてその重要性を益々擴大しつつある。ここではその應用については割愛することとし、Johnson-Sprague 及び Reed 以來の脂肪族化合物のスルホクロル化について述べることにする。

現在知られている脂肪族化合物のスルホクロル化は次の諸方法に大きく分けることが出来る。

(1) S-Alkylisothiouraea (Alkylpseudothiuronium)鹽の水溶液に鹽素を通じて酸化す (Johnson-Sprague 法)。

(2) 脂肪族の mercaptan, thiocyanate, thiosulfate, disulfide その他の硫化物等の水溶液に或は水にサスペンドして鹽素を通じて酸化す、即ち Johnson-Sprague 法の擴張。

(3) 飽和脂肪族炭化水素中に亞硫酸ガスと鹽素との混合ガスを通じて光化學反應による方法 (Reed 反應)。

(4) 飽和脂肪族炭化水素をビリジンのような窒素化合物の存在で鹽化スルフリルを混じ光化學反應による方法 (Kharasch 法)。

1 Johnson-Sprague

Johnson-Sprague⁷³⁾ は S-alkylisothiouraea 鹽の水溶液にあるいは水にサスペンドして冷時鹽素を導入することにより對應する alkyl sulfochloride の生ずることを發見した。もし臭素を用いると sulfobromide を生ずる。當時はこの方法は注目すべき發見であつた。實際この方法はそれ程の設備を要せず、實驗室では甚だ便利で簡單である。この一般反應の基礎は 1881 年 Rathke がチオ尿素の構造研究において S-alkyl-N,N'-diphenylthiouraea の水溶液に鹽素及び臭素の作用によりて ethyl sulfonic acid を作つたことからヒントを得て出來上つたものである。その後 55 年間誰もこの反應に注意を拂わなかつたが、Johnson-Sprague はこの一般反應を發見して多數の脂肪族、脂肪環状炭化水素の sulfochloride を良收量で以て調製した。このようにして簡単に S-methylisothiouraea

鹽から $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ を 70% の收率で得た。但しこの方法は第 1 級のアルキル基では收量は良好であるが、第 2 級のアルキル基では餘り良くなく、第 3 級アルキルでは全く生成されない。即ちイソプロピルやイソブチル基のような分枝したアルキル基では sulfochloride の收量は低い。S-alkylisothiouraea 鹽は臭化アルキルとチオ尿素から容易に調製されるが、簡単な鹽化アルキルは同条件下ではチオ尿素との反應は非常に遅い。實際には sulfochloride の調製は S-alkylisothiouraea 鹽の調製の難易にかかつてゐる。臭化アルキルとチオ尿素との反應は殆ど定量的である。鹽化アルキルとチオ尿素とではオートクレーブ中で加熱すると反應するが、常壓下では容易に進まない。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 及び $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ は數週間チオ尿素と還流しても對應の S-alkylisothiouraea 鹽に完全に變化しない。しかし結合しただけのものを鹽素化すると $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ 66%, $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ 40% が得られる。便利な方法は Stevens の鹽酸鹽の調製法である。¹¹⁾ 彼は種々のアルコールとチオ尿素鹽酸鹽とを加熱して作つた。Johnson-Sprague は高級アルコールにこの方法を應用して成功した。S-alkylisothiouraea 鹽は單離する必要はなく唯過剰のアルコールを除いて水溶液又は水にサスペンドして鹽素を導入すればよい。上記の S-alkylisothiouraea 鹽酸鹽はチオ尿素、濃鹽酸とアルコールとを混合して蒸氣浴上で 3~4 日加熱すると最高收量が得られる。エチル、イソプロピルやイソブチル化合物の收量の低いのは反應温度の低いこと、即ちアルコールの沸點、鹽化アルキルの揮發性及び分枝鎖の影響等が挙げられる。アルコール、鹽酸及びチオ尿素から作る場合には反應時間の長いことが缺點であるが、上記 S-alkylisothiouraea 鹽酸鹽の得られることは利益である。例えば鹽酸 4.5-5.0g をアルコール 75cc と碎粉したチオ尿素 7.6g を加えて還流冷却器¹²⁾を付し湯浴上で加熱するとチオ尿素は短時間で溶解する。アルコールの種類によりて反應時間は異なるけれども正プロピル、正ブチルやイソ・アミルアルコールの場合には 72~96 時間後には完全にチオ尿素は消失する。鹽酸の代りに鹽化水素を用いると少し收量はよい。これは sulfochloride にすると收量が稍良好であることから推論される。

S-dodecylisothiouraea 鹽のように高級になると dodecyl chloride も bromide もよく反應して得られるが、前者の 4 日間に比し後者は約 10 時間で反應は完全である。¹⁰⁾ この方法は alkyl halide の外 benzyl や phenylethyl halide のような aralkyl 化合物にも同様適用することが出来る。¹⁴⁾ 又 cyclohexyl, decahydronaphthalene 誘導體

のような alicyclic 化合物にも、又鹽化パラフィンのような高級なものに迄應用することが出来る。しかし、cyclohexyl chloride はチオ尿素とは殆ど反應しない。その bromide は臭化水素を解離して溶媒として用いているアルコールと反應してその bromide を作る傾向があるので兩者の混合したイソチオ尿素臭化水素酸鹽が出来る。シクロヘキサノールはチオ尿素と臭化水素酸或は鹽酸と數日間加熱すると夫々のイソチオ尿素鹽が得られる。sec-或は tert-alkyl chloride 及び bromide も矢張り解離を受けるので Stevens 法によらねばならぬ。

さてイソチオ尿素鹽の鹽素酸化によるスルホクロル化であるが、先ずイソチオ尿素鹽を適量の水に溶解し、溫度を 10° 以上に上げないように調節しながら鹽素を通ず。それ以上の溫度になると sulfochloride が分解して sulfonic acid になる傾向がある。鹽素の導入は sulfochloride が油狀となり器底に析出する迄行う（大體鹽素の飽和で終るが油分を分離して尙鹽素を通して見るとよい）。この操作は 20~30 分で終る。油分は分離して特に固體のものはエーテルで抽出して過剰の鹽素は 5% の酸性亜硫酸ソーダ溶液で數回洗い、水洗いした後で鹽化石灰で乾燥してエーテル除去後減壓蒸溜を行う。

sec-alkyl 及び cyclohexylisothiurea 鹽の場合には一般に收量は低い。tert-alkylisothiurea 鹽の場合には sulfochloride は得られず全部が硫酸鹽に酸化される。分枝 alkyl 基は硫酸鹽になる傾向が強く sulfochloride の收量は制限せられる。これら 2 つの主反應は次のように表わすことが出来る。

Johnson-Sprague¹⁵⁾ は S-methylisothiurea のメチル基の水素原子を種々の基で置換した $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SC} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ を作りこれを確めた。R は furyl, alcoxy (methoxy, n-butoxy, iso-amyl, carboxy, carboethoxy) では、sulfochloride は得られず何れも硫酸鹽になる。置換基のある β -chloroethyl acetate 及び β, β' -dichloroethyl ether より作られるイソチオ尿素鹽からの sulfochloride の收量は優秀である。純 sulfochloride を得る際に注意せねばならぬことはイソチオ尿素鹽は鹽酸鹽か他の酸の鹽例えば硝酸鹽、硫酸鹽或は有機酸鹽を用いねばならぬ。

臭化水素酸鹽を用いて鹽素を導入すると臭化水素の臭素を遊離してこれが反應するために sulfochloride と sulfochloride との混合物が得られる。同様に sulfochloride を望む時に臭化水素酸を用いないで鹽酸鹽を用いると、sulfochloride が混じて来る。従て上の理由から sulfochloride 調製には臭化水素酸鹽を他の鹽類溶液を加えて置換せねばならぬ。このためには無機酸の鹽でもよいが有機酸鹽を用いると瞬間に定量的に置換される。特に酢酸鹽のようなものは都合がよく、且つ isothiurea acetate は鹽素酸化に於て圓滑に反應する¹⁸⁾。

他のアルキル或は aralkyl-isothiurea 鹽は alkyl 或は aralkyl 硝酸鹽、硫酸鹽或はロダン鹽とチオ尿素との反應からも出来る。例えば硫酸ジェチルからは S-ethylisothiurea sulfate が生成される¹⁷⁾。Folkers 等は formamidine thiol acetic acid hydrochloride, $\text{HOO}-\text{CH}_2-\text{SC} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$ 及び S-ethylisothiurea sulfate の場合に鹽素導入中に爆発を起した。これは反應が終つてから副生された鹽化窒素が爆発の原因であるらしく、反應溶液中に過剰の鹽素の徴があつた時に鹽素の導入を中止せねばならぬ。上記方法による sulfochloride の調製は米國以外では殆ど研究されなかつた。

2 Johnson-Sprague 法の擴張

S-alkylisothiurea 鹽の方法は他の硫黄化合物例えば mercaptan, disulfide, thiosulfate, thioester, thiocarbamic ester, thiocyanate 迄擴張されていつた。これらは何れも水溶液に或は水にサスペンドして鹽素を導入することにより對應する脂肪族 sulfochloride に變化せしめることが出来る。これらの硫黄化合物はそれまでに芳香族化合物について研究されたことはあつたが脂肪族化合物については殆ど行われなかつた。上記硫黄化合物と鹽素との操作はイソチオ尿素鹽に於けると同様である。

既述のイソチオ尿素鹽は苛性ソーダ溶液と加熱することにより容易にメルカプタンとなる^{9,25)}。Bunte 鹽即ち sodium alkyl thiosulfate のアルコール溶液に鑛酸を添加し還流すると加水分解を受けてメルカプタンとなる³⁰⁾。

この事から溶媒として、稀酢酸を用いて良收量で以て sulfochloride を作る事が出来る^{20,24)}。メルカプタンと有機酸とのエステル例えば

も圓滑に鹽素酸化を受けて 71% の收率で $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$

が得られる。

Battagay-Krebs は S-methylthiourethan, $\text{CH}_3\text{-S-CONH}_2$ を鹽素で, S-n-propylthiourethan, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-S-CONH}_2$ を臭素で上記と同様に處理して $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 及び $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ をそれぞれ殆ど理論的收量で得た。Johnson-Douglass は脂肪族のロダン鹽を上記と同様に處理して sulfochloride の生じることを發見した。

反應は一般に優秀であつて多くの場合定量的であるが、副生される鹽化シアンは猛毒な氣體であるから通風下で注意して行わねばならぬ。

Ziegler-Sprague は alkyl halide とチオ硫酸ソーダで alkyl thiosulfate 鹽を作り、既知の方法で種々の sulfochloride を調製した。臭化アルキルとチオ硫酸ソーダとは一般によく反應するが鹽化アルキルとは反應しない。sec-, alkyl bromide は臭化水素が脱出してオレフィンとなり反應しないから、この場合はイソチオ尿素鹽によらねばならぬ。alkyl thiosulfate 鹽は反應によりて生じた臭化ソーダを分離しておかないと鹽素酸化によつて、sulfobromide の混じた sulfochloride が得られる。alkyl thiosulfate 鹽は少量のヨード或は過酸化水素の作用によりて容易に disulfide, (R-S-S-R) が得られる。これによる鹽素酸化は純粹の sulfochloride が得られる利點がある。Hueter は didodecyl disulfide, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S})_2$ を水にサスペンドして既知の方法で dodecyl- SO_2Cl を、Sperling は dicyclohexyl disulfide, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-S})_2$ から cyclohexyl- SO_2Cl を得た。反應型式は次のようである。 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-S-S-C}_6\text{H}_{11} + 5\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{Cl} + 8\text{HCl}$ 鹽酸中でオレフィンと鹽化硫黄から作られる chloro-alkyl disulfide 例えば $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{-S})_2$ から鹽素酸化によりて 2 モルの $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ が定量的に得られ、 $(\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{-S})_2$ も同様に $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ となる。又オレフィンと鹽化硫黄との反應で、屢々副産物として得られる monosulfide 例えば $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ 即ちイペリットからは $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ は 1 モルしか得られない。α位置鹽素置換體の sulfide 反應緩慢で收量は甚だ悪い。

Lieber-Cashman は最近炭素原子 8 以上のパラフィン蠟の鹽化物をチオ尿素で處理して既知の方法で、sulfochloride の製法を發表した。

3 Reed 反應

Cortes L. Reed は 1936 年 6 月石油系の液状飽和炭化水素を光線に照射の下で鹽素と亞硫酸ガスの混合物で處理して重合を避けるために温度を適當に低温度に調節

することによりて sulfochloride の得られることを發表した。次でエタン、プロパンのようなガス状炭化水素をも同様に處理して $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ を作った。その反應型式は次のようである。

更に彼は反應物の精製法をも發表した。續いて芳香族及び不飽和化合物を含まない 300~330° 溜分の炭化水素に應用してこれより浸透劑に適するものを得た。

Reed の發見した方法はその原料が炭化水素、鹽、硫黄空氣と光であるので重要であつてこれらの原料は容易に得られ、比較的安價であり、しかも容易に sulfochloride が得られる。それ以來多方面に價值が見出され、その研究も時と共に増加し、多數の特許に現われ、その多數の誘導體は急速に有益な分野を開拓しつつある。このスルホクロル化法を Reed 反應と呼んでいる。この反應は實際にはメタンから始つてオクタデカンのような固體に至る迄、更に alicyclic, aralkyl 及び aromatic 化合物に迄應用の出来る特筆すべき反應である。

反應の機構については未だ確定されていない。Reed は中間體として chlorosulfinic ester, $\text{RR}'\text{CHO-S}(\text{O})\text{Cl}$ を提案したが疑問である。亞硫酸ガスと鹽素との反應は鹽化スルフリルになることは既知のことで、鹽化スルフリルは一般に鹽素化劑として用いられるものである。Reed 反應は硫黄化合物の生成である。實際には多くの場合反應はスルホクロル化が主反應で炭化水素の鹽素化も起るので複雑である。尤もこの鹽素化は適當に反應條件を調節することによりて抑制することが出来る。Reed はこれは陽性鹽素を含む $\text{Cl-O-S}(\text{O})\text{Cl}$ の構造を持つ不安定な異性型によるものと解釋した。他の反應機構としては鹽素化中に生成されると信じられる遊離ラジカルが SO_2 に附加して他の型の遊離ラジカルを生成し、これが鹽素分子と反應して alkyl sulfochloride となる。

Stauff はスルホクロル化の反應速度は炭化水素の濃度と同波長の吸収される光の強さに比例することを示した。しかし一般に Reed 反應は Asinger (後述) が明らかにしたように多少の alkyl chloride を伴つてスルホクロル化された異性體の混合物を生ずる。

Reed 反應の實際的發達は偶然にも米國と獨逸で夫々獨立して行われて來た。戰爭は本發達を刺戟した。それは種々の工業に供給する藥品を作る中間體であつたから

である。最も重要なのは、當時は長鎖の飽和炭化水素の sulfochloride を苛性ソーダで鹼化して得られる表面活性剤であつた。獨逸の元 I. G. 染料會社は 1939~40 年頃から實施した。I. G. 社は Fischer-Tropsch 生産物の溜分 Kogasin II (bp 230~320°) を水素添加して平均炭素鎖 15 の Mepasin なるものを得て、これをスルホクロル化した。Mersol D というのは monosulfochloride 50%, disulfochloride 30%, 未反應物 20% を含むもので、Mersol H は monosulfochloride 50%, 未反應物 50% を含むものであつた。未反應物の分離は容易でなく disulfochloride を含んでいたため、その鹼化物 Mersolate は浸透剤として優秀ではなかつたが特別の工業目的には石鹼より優秀であつた。E. I. du pont 社では Reed 反應により得たスルホン酸鹽は MP-189 なる商品名で販賣された。酸、アルカリの何れにも非常に安定でカルシウムにも完全に抵抗力があり、しかも安價で多方面の應用に有効で、現在では重要な浸透剤の一群に屬し益々好評を博しつつある。I. G. 社は戰爭中の故か明らかに米國の特許に現れた技術を模倣し根本的改良には殆ど貢獻しなかつた。

Reed 反應は光線を照射しながら低温度に保つた飽和炭化水素に亜硫酸ガスと鹽素との混合ガスを導入することによりて簡單に行われる。操作に關する詳細は多數の特許及び綜説に現われている^{37)42~50)}。實驗室で行うにはパイレックスガラス圓筒に炭化水素滴下漏斗、ガスの導入及び排出管、攪拌器及び冷却装置を取付け光線を照射しながら炭化水素が反應によりその豫定量になる迄亜硫酸ガスと鹽素との混合ガスを通ずる。發熱反應であるから適當な方法でよく冷却せねばならない。第 1 圖参照。氣相反應でも行うことが出来るがメタン乃至ブタンのようなガス状のものは有機溶媒を用いる。それには亜硫酸ガス及び鹽素に安定な全部鹽素化された四鹽化炭素かヘキサクロロエタンが用いられる。亜硫酸ガスは鹽素よりも絶えずその割合が過剰になるように導入せねばならぬ。それは炭化水素の鹽素化を減ずると共に光線下では炭化水素と鹽素との反應は屢々爆發的であるからである。反應後は溶媒を除去して sulfochloride は眞空蒸溜して得られる。残渣は主として disulfochloride である。これは再結晶によりて精製することが出来る。

Pilot plant による製法は實驗室法と大差なく、これを擴大して器材を考慮すればよい。反應器は不銹鋼、鐵、アルミニウム、銅或いは銅合金は何れも満足でない。鹽化鐵及び鹽化アルミニウムは負觸媒として作用する。ニッケル、ニッケル非鐵合金は満足で、エナメル引きも磁

第 1 圖

製もよい。冷却は容器上にジャケットを置くか或は内部に冷却器を入れる。光線は反應器内に光線管を入れるか或は反應器の外側に透過窓を作つてもよい。I. G. 社の反應器は石炭酸樹脂で塗裝した鋼製であつた。これは餘りよくなく鹽化ビニル樹脂で塗裝したものの方がよかつたといわれる。

優秀な浸透剤としてその他の原料として保證するためには反應物は精製せねばならない。スルホクロル化は普通 50% 以下の反應で中止せられるので未反應の炭化水素を除去せねばならぬ。そのためには普通選擇溶剤を用いる。液化無水亜硫酸⁵⁴⁾⁵⁵⁾ (bp -10°) は sulfochloride を溶解するが未反應の炭化水素は溶解しない。完全な分離には更にペンタン或はヘキサンのような低沸溶剤で無水亜硫酸を洗うとよい。これは反應液に無水亜硫酸を入れ層を作り、生成する sulfochloride の無水亜硫酸溶液を引抜き、上層の未反應炭化水素を反應器に歸すように連續的に行うことが出来る。この方法は monosulfochloride が生成されるとすぐに反應圈外に出されるので polysulfochloride の生成が少ない。無水亜硫酸の外にメタノール⁴⁹⁾⁵⁷⁾、ギ酸メチル、プロピオニトリル或いはニトロメタンのような溶剤も分離には有効である。高級脂肪族炭化水素の polysulfochloride から monosulfochloride の分離は稍困難で未反應の炭化水素を除去してからペンタン中に反應物を入れ -35° に冷却すると di- 及び polysulfochloride はこの温度ではペンタンに不溶である⁴⁹⁾。

Reed 反應に應用出来る炭化水素としては多數の特許がある。短鎖ガス状パラフィン⁽³⁷⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁶⁾、長鎖パラフィン⁽³⁹⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶²⁾、分枝鎖パラフィン⁽⁶³⁾、脂肪環状化合物⁽⁶⁴⁾、アルキル鎖を持つ脂肪環状化合物⁽⁴⁸⁾⁽⁵⁵⁾、長鎖アルキルベンゼン^{(66)(68b)(67)}、鹽化パラフィン⁽⁴²⁾、テルペン炭化水素⁽⁴²⁾、セテンのようなオレフィン⁽⁶⁹⁾、5炭素原子以下のオレフィン重合體等であつて、壓力下では脂肪族及び脂肪環状化合物のモノカルボン酸も或條件下では反應する⁽⁷⁰⁾。或種の長鎖化合物も置換基が長鎖の影響の少ない場合には反應を受ける。これら化合物はアルコール⁽⁵³⁾、ハライド、ニトリル等も含まれる。

I. G. 社の Asinger 等は低級な炭化水素について詳細に研究を行つた。四鹽化炭素にプロパンを溶解し紫外線照射の下に亜硫酸ガスと鹽素との混合割合を 2.5:1.1:1 で反應せしめ $C_3H_8SO_2Cl$, $ClC_3H_6SO_2Cl$, $Cl_2C_3H_4SO_2Cl$ 及び高級鹽化物の混合物を得た。絶えず鹽化物を伴うものであつて、主溜分 70~90°/15mm のものを再溜して $CH_3CH_2CH_2SO_2Cl$ と $CH_3CH_2CH(SO_2Cl)CH_3$ が 1:1 の割合にあることを證した。残渣は $ClC_3H_6SO_2Cl$ の 3 異性體の混合物であつて分溜は出来ない。disulfochloride は $CH_2(SO_2Cl)CH_2CH_2(SO_2Cl)$ であつて m. 48° であつた。

ブタン⁽²⁶⁾の場合も前者と同様の割合で四鹽化炭素中で行つて $C_4H_9SO_2Cl$, $C_4H_8(SO_2Cl)_2$, $ClC_4H_7SO_2Cl$ を 85:10~11:3~5 の割合で得てその物理恒數を明らかにした。 $CH_2(SO_2Cl)CH_2CH_2CH_3$, b_{15} 93.5°, $CH_3CH(SO_2Cl)CH_2CH_3$, b_{15} 85°, $CH_2(SO_2Cl)CH_2CH_2CH_2(SO_2Cl)$, m. 83.5°, $CH_2(SO_2Cl)CH_2CH(SO_2Cl)CH_3$, m. 41.0° であつた。

イソブタン⁽²⁷⁾の場合も同様に $(CH_3)_2CHCH_2SO_2Cl$, b_{15} 87° が 75% 以上得られた。残渣は鹽素化された monosulfochloride と 1% の disulfochloride, m. 188° である。同研究に於て thiocyanate 法により iso- $C_4H_9SO_2Cl$ を 91% の收量で得ていることは注目すべきである。tert. $C_4H_9SO_2Cl$, b_{15} 80, は thiocyanate 法も isothiourea 法も出来ないが $(CH_3)_3C-SO_3H$ のナトリウム鹽に五鹽化燐を作用せしめると得られる。25° にて四鹽化炭素中でプロパン及びブタンのスルホクロル化は同条件下にて或は過剰の炭化水素を存在すれば 300° にて氣相に於ける直接鹽素化と同様な關係がある。例えば 30° で四鹽化炭素中でのプロパンの鹽素化も氣相に於ける鹽素化も共に 1 及び 2 置換體の割合は夫々凡そ 48 及び 52% であるが、25° で四鹽化炭素中でのスルホクロル化は夫々の置換體は共に 50% である。又ブタンの氣相鹽素化は 1 及び 2 置換體は夫々 32 及び 68% であるが、四鹽

化炭素中でのスルホクロル化では夫々置換體は 33 及び 67% である。イソブタンの氣相鹽素化では 1 及び 2 置換體は 37 及び 33% であるが、四鹽化炭素中でスルホクロル化では 25° で 1 置換體のみ 100% を生ずる。第 3 級の水素原子は鹽素にて置換されるが SO_2Cl 基によりては置換されない。gem-及び α, β 位置の兩置換は見られない故にスルホクロル化のよくないのはこのためである。

ドデカン⁽⁷²⁾, $C_{12}H_{26}$ (b_{758} 216~8°, m. -15°) の場合も同様に處理して sulfochloride を無水亜硫酸或は propionitrile で抽出し或は約 90° で眞空で過熱蒸氣を通じて分離した。その際 sulfochloride は殆ど分解しない。di-及び polysulfochloride はペンタン沈澱せしめた。之等は低温でペンタンに不溶である。monosulfochloride の混合物はキシレンで還流すると SO_2 が脱却されて元 SO_2Cl 基により占められていた位置に Cl のある鹽化ドデシル (收量 80%) の混合物を生ずる。このようにして SO_2Cl 基の入る位置は一定しないことを次のようにして證明した。鹽化ドデシルは二重結合の移動を防ぐためにステアリン酸銀で脱鹽酸により生ずるオレフィンを酸化銀で酸化してカルボン酸としてその分溜によりて C_6 から C_{11} 迄の酸の割合を調査した。これは Hass 等の炭化水素の鹽素化に於ける研究とよく一致するものである⁽⁴⁰⁾。

Helberger によるとシクロヘキサンのスルホクロル化は $C_6H_{11}SO_2Cl$ と trans-1, 4-cyclohexyldisulfochloride を生ずる。兩者共に容易に SO_2 を失つて對應する核鹽化物を生ずる。又短鎖の 1-chloroparaffin は SO_2Cl 基と作用して sulfone を生ずる。反應は次式のように起り 60% の收率で sultone を生ずると斷定している。1-chlorobutane を例にとると

この反應に於て SO_2Cl 基は鹽素原子から最も隔つた第 2 級或は第 3 級の炭素原子に入り、この sultone は種々の化合物例えば KI, KCN, KSCN 等と ω 置換のスルホン酸鹽を生ずる。例えば

炭素原子 8 以上の長鎖パラフィンのスルホクロル化のポリ置換は反應の進むにつれて起る。普通は約 $\frac{1}{2}$ 以下の sulfochloride の生じた時に混合ガスの導入を中止する。最初の炭化水素量の 10~20% がスルホクロル化された時には約 90% が monosulfochloride で 10% が

disulfochloride として存在す。50% 變化した時には約 70% が monosulfochloride で、70% 變化した時には約同量の mono-⁷⁸⁾ 及び disulfochloride が含まれる。

又 Helberger 等は chloroparaffin に 500W ランプで照射して亜硫酸ガスと鹽素を 1.5~2.0:1 の割合で 20 時間通じて鹽素が理論上 50% 吸収した時に反應を中止して生成物を檢した。 $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_3$ は $\text{CH}_3\text{ClCH}(\text{SO}_2\text{Cl})\text{CH}_3$ が主成分で僅かに 1,3-置換體を伴つた。 $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_3$ は $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{Cl})\text{CHClCH}_3$ を、 $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ は monosulfochloride の混合物 60% と dichlorobutane 20% を得、前者はその内 2-置換體 39%、3-置換體 45%⁷⁹⁾ 及び 4-置換體 10% であつた。

Detrick 等は液狀飽和脂肪族の polysulfochloride の連續的製造法を明らかにした。第 2~3 圖に示すような型の器で行うことが出来る。第 3 圖は第 2 圖の一部を示すもので反應器は下方に水平に磁製の有孔板の仕切りによりて 2 部分に仕切られ、中央に $3000\sim 4000\text{\AA}$ の光を出す螢光燈を入れた光源とランプを取巻く冷却器がある。反應器は炭化水素貯藏タンクから流量計を経て第 1 反應器に入り、第 7 反應器より流出する。各反應器には過剰ガスの排出口がある。反應器の大きさは $6''\times 33''\times 12''$ で内部は鉛張りで出来ている。パッフル板、光源、冷却器は何れも硼硅素ガラスより成る。操作は液狀飽和炭化水素例えば bp $263\sim 305^\circ$ のものを 58 lb/hr の速さで第 1 反應器の内部に連續的に入り、パッフル板を経て順次各部反應器を通つて第 7 反應器の下部より出る。最初同時に SO_2 14.5 lb/hr と Cl_2 12 lb/hr の混合物を下部の有孔板を通つて連續的に導く。過剰のガスは排出口より出る。反應物は冷却器により $25\sim 30^\circ$ に保たれる。溢流する反應物は sulfochloride と未反應の炭化水素より成り、比重 (30°) は 0.940 で 77° ⁸⁰⁾ lb/hr の速さで生産される。

最近の興味のあるのは Rust 等は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O-O-O}_n\text{H}_{2n+1}$ 型の di-tert.-alkyl peroxide を光線下で亜硫酸

第 3 圖

る。貯藏中も衝撃により爆發せず、普通のスルホン酸の溶解性を持つている。

Reed 反應を行うに當つて反應に影響を与える多數の因子がある。亜硫酸ガスと鹽素との混合割合、反應温度、反應の中止點、原料の純度、光線の種類と波長、他の觸媒の存在等が挙げられる。反應物の成分からして Reed 反應、パラフィンの直接鹽素置換及び鹽化スルフリル等の生成が可能である。鹽化スルフリルの生成は多數の化合物によりて促進せられる。鹽化スルフリルは條件次第によりて鹽素化劑となり、又スルホン化劑ともなる。從つて反應に與かる炭化水素は充分に精製したものを使用せねばならぬ。石油溜分を用いる時には硫酸、發煙硫酸或は磷酸で次にアルカリで處理して、冷却して、固形分を除いて分溜するか或は吸着劑で處理して精製しなければならぬ。⁸²⁾ 不飽和化合物や芳香族結合の二重結合が存在すると Reed 反應の初まる前に鹽素置換反應が起り Reed 反應を妨害する。又酸素含有化合物もよくない。若干の鹽素置換は避けられないから、これを最小にするためには絶えず亜硫酸ガスは鹽素より過剰に用いる。普通鹽素 1 モルに對して亜硫酸ガスは 2.5~3.5 モルがよい。

反應温度はパラフィンの種類によりて變えねばならぬ。普通の液狀パラフィンは常溫で行う。液體無水亜硫酸及び液體鹽素とパラフィンを混じて $-20\sim 100^\circ$ で行うことも出来る。⁸³⁾ このような低温で行うことも出来るが餘り低温では反應速度が遅い。パラフィン蠟はその融點より $5\sim 10^\circ$ 以上の温度が必要である。しかし反應が進むにつれて或範圍温度を下げる事が出来る。混合ガスは氣泡の小さい程有効であるから強力な攪拌器を取り付けるか或は小有孔板のようなものを通して行ふ。ガスの通過速度は設備の冷却能力如何によりて調節する。反應の中

第 2 圖

止點は生成物の希望に應じて豫め實驗によりて比重を決定しておかねばならぬ。

Reed 反應は光化學的であるから光線の波長が最も大切である。光線はどんな種類のものでよく日光、紫外線、赤外線、炭素弧光(金屬芯のあるものも含む)、螢光燈、稀有ガスランプ、寫眞用の溢光ランプ、普通の透明或は艶消し 40~100w 重球、又この2つを併用することも出来るが、普通は紫外線が用いられる。波長は 3300~5000 Å のスペクトルの範圍で最も満足であつて勿論パイレックスガラスを透過する。6000 Å 以上の波長は無効である。石英容器を用うるならば 1800~2000 Å の波長でも有効である。短波長は石英壁に炭化水素が焦げつく。光線を用いない場合は鹽素置換反應のみ起つて Reed 反應は進まない。しかし後述する特殊の觸媒が発見されて Reed 反應に用いることが出来るようになって來た。

Reed 反應に於て光線を照射しながら亞硫酸ガスと鹽素との混合物で反應せしめる際にピリジン、ピペリジン、キノリン等のような窒素化合物を使用することが出来る。I. G. 社は 1944 年脂肪族化合物のスルホクロル化は trimeric acetone peroxide, dihydropropyl peroxide の 0.03% が存在すれば滑面の鐵より粗面の鐵反應器で有効であり、鹽素置換體を著しく減少せしことを報告した。又鹽化第二錫、五鹽化磷、硫黄或は鐵を含める硅藻土の存在も鹽化物の生じないことを發見した。

Detrick 等は鐵の有害作用は少量の磷酸エステル例えば Lorol phosphate (10~18 炭素原子のアルコールの mono 及び diphosphate の混合物)を原料パラフィンに添加して反應せしめることによつて克服した。

Reed 反應を光線の照射なしに有機觸媒を用いて行ふ方法が米國と獨逸で各々獨立して發見せられた。今尙盛んに研究されている。ピリジンのような窒素化合物或は dibenzyl peroxide を加えて攪拌しながら亞硫酸ガスと鹽素との混合ガスを通ず。lauroyl peroxide, phthaloyl peroxide のようなものもよい。その添加量は mono 或は polysulfochloride を作るかによつて加減する。四エチル鉛、四エチル錫、トリフェニル蒼鉛、ジメチルカドミウムのような有機金屬化合物、triphenylmethyl, benzoyl peroxide, azomethane, azopropane 及び azaridole 等も提案された。

最近 Ernsberger 等は鹽素置換反應を最小とし、しかも光線を使用せずに常法により脂肪族アゾ化合物例えば α, α' -azobis(isobutyronitrile) を用いることによりスルホクロル化を有効ならしめる觸媒の特許とした。

Reed 反應を工業的に行ふ場合には排ガスの回收が必

要である。反應器から出るガスは亞硫酸ガスと鹽化水素と少量の鹽素である。それ故にこれらのガスを回収し或いは利用を圖らねばならぬ。この混合ガスは更に鹽素と混合して木炭或は他の適當な觸媒上を通して鹽化スルフルルとする。或は第2の反應器に通して残つてゐる鹽素を利用して反應せしめて亞硫酸ガスは冷却して回収し再び利用する。鹽化水素は更に精製して他の目的に使用せられる。

4. Kharasch 法

Reed 反應は亞硫酸ガスと鹽素との混合ガスの代りに鹽化スルフルルで代用することが出来る。この場合も光線は必要であるが、最近 Reed 反應と同様に光線を用いないで有機觸媒を用いる方法が発見された。Kharasch とその協力者は脂肪族炭化水素を光線を照射しつつピリジン或はキノリンのような窒素化合物の存在で鹽化スルフルルを用いて sulfochloride の生成されることを發見した。鹽化スルフルルはイオン化觸媒例えば炭素の存在で 300° でメタンを鹽素化することは以前から知られている。この條件下では鹽化スルフルルは完全に SO₂ と Cl₂ に解離せねばならぬ。炭化水素の鹽素置換は恐らく遊離鹽素の存在するためらしい。これに反して Kharasch 等は極少量の過酸化物の存在では脂肪族炭化水素は低温でも鹽素置換の起ることを發見した。恐らく鹽化スルフルルの光線による分解ではないらしい。觸媒がなければ光線を當ても反應は非常に緩慢であるからである。之等の觸媒は鹽素置換反應を抑制しつつスルホクロル化を促進せしめるのに最も有効である。

反應は恐らく遊離ラジカル機構で進むらしく、これは脂肪族化合物や芳香族化合物核についた脂肪族側鎖に比較的容易に反應することから説明することが出来る。最も都合のよい條件は強い光線の照射と低濃度の鹽化スルフルルを必要とする。この方法の利益とする所は Reed 反應のように混合ガスを通すことなく只反應混合物を光線照射下で還流するだけである。例えば正ヘプタンにキノリンを觸媒として反應温度を 60~70° に保ち 31% の收率でその sulfochloride を得た。シクロヘキサンに mercaptothiazoline を觸媒として用いてタングステンランプで照射しつつ鹽化スルフルルを反應せしめて、C₆H₁₁SO₂Cl と C₆H₁₁Cl を得、セテンのような高級なものもピリジン、キノリン、triphenyl phosphine, あるいは mercaptothiazoline を觸媒として用いても同様の結果が得られる。

Kharasch 等はこの反応は炭化水素に制限されず脂肪族カルボン酸及びその無水物にも適用出来ることを発見した。一般に 200~300 W の普通の白熱燈を用いて 50~60° で 3~4 時間で反応は完結する。酢酸は鹽素化されるのみであるが、それ以上の $C_3 \sim C_6$ の酸は激しく反応して sulfochloride とはならないで環状の β 或は β と γ の sulfocarboxylic anhydride が生成され、同時に極微量の α 位置の鹽化物を生ずる。例えばプロピオン酸と鹽化スルフルルでは

即ち β -sulfopropionic anhydride, m. 76~77° が生じ、充分に乾燥してなければ β -sulfopropionic acid, m. 102~103° が生ずる。又 isobutyric acid では β -sulfoisobutyric acid, b₃₋₅ 135~145° が 46% と α -chloroisobutyric acid が 28% 得られる。

鹽化スルフルルによるスルホクロル化の場合に觸媒として鹽化第一鐵、不安定な金属元素も sulfochloride の収量を増大せしめる。Ross 等は少くとも炭素原子 6 以上の飽和炭化水素と鹽化スルフルルから sulfochloride の生成には光線の照射と共に亜硫酸ガス、鹽素、鹽化チオニル或は一酸化炭素のような無機觸媒の有効なことを発見した。例えば Pennsylvania 系ガス油 (bp 254~315°) 中に鹽素を通じ反應器の内部をタングステンランプで照射しつゝ鹽化スルフルルを 4 回に分けて 40~55° で反應せしめる。ヘプタデカンでは次の結果が得られた。

觸 媒	照 射	スルホクロル化%
無	無	0
無	250W 水 銀 燈	0
鹽 素	無	0
鹽 素	40W タングステン燈	33
鹽 素	250W 水 銀 燈	64
亜硫酸ガス	250W 水 銀 燈	41
一酸化炭素	250W 水 銀 燈	42
硫 黄	250W 水 銀 燈	25
鹽化チオニル	250W 水 銀 燈	65

尚、觸媒としてアゾ型のもも使えるが、この際には stearamide あるいは窒素化合物のような第二の觸媒が必要である。

Kharasch は又オレフィンと diacyl peroxide (1~2 mol%) の混合物を 60~70° に保ち、オレフィンに鹽化

スルフルルを溶解したものを滴下すると dichloro誘導体の外に鹽化スルフルル 1 モルに對してオレフィン 2 モルに相當するものを含む多量の化合物 (sulfochloride) の生成することを発見した。1-オクテンと dibenzyl peroxide を 60° で鹽化スルフルルのオクテン溶液を徐々に滴下して亜硫酸ガスを混合物に通じて dichlorooctane とその約倍量に近い $C_6H_{13}CH(SO_2Cl) \cdot CH_2CH(CH_2Cl) \cdot C_6H_{13}$, m. 57~58° を得た。

結 語

1936 年以降發達して來た脂肪族化合物のスルホクロル化について詳述した。就中容易に實施出來て副反應の少ない Johnson-Sprague 法及び他の硫黄化合物に應用したその擴張法は我々實驗室では眞に便利な方法である。Kharasch 法は現在副反應多く収量も優秀ではなく未だ研究の餘地が多分に残されている。これに反して Read 反應の眞の意義は工業的のものであつて最近 E. I. du Pont 社や Bataafsche petroleum Maatschappij 社の特許に見るように光線の照射なしに暗黒でも行える觸媒が多數に發表されている。その操作の簡単なことゝ得られる種々 sulfochloride の多方面に互る應用價値は益々發達するものと思われる。

文 献

- 1) G. L. Carius, *Ann.*, **114**, 142 (1860); G. McGowan, *J. prakt. Chem.*, [2] **30**, 281 (1884); O. C. Billeter, *Ber.*, **38**, 2019 (1905); A. Berthoud, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 859 (1929); C. S. Marvel, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1272 (1929); B. Helferich & A. G. Gnüchtel, *Ber.*, **71**, 712 (1938).
- 2) P. K. Dutt, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 1463.
- 3) E. Chebuliez & O. Shnauder, *Helv. Chim. Acta*, **6**, 249 (1923).
- 4) G. Kränzlein & H. Hopff (to I. G.), D. R. P. 574836 (1933).
- 5) C. R. Noller & P. J. Hearst, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3955 (1948); W. A. Proell, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1129 (1948).
- 6) *Org. Syn.*, **30**, 58 (1950).
- 7) T. B. Johnson & T. M. Sprague, *Science*, **83**, 528 (1936).
- 8) *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1348 (1936).
- 9) B. Rathke, *Ber.*, **14**, 1774 (1881).
- 10) T. M. Sprague & T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1837 (1937).

- 11) H. P. Sterens, *J. Chem. Soc.*, **1902**, 79.
- 12) *Org. Syn.*, **22**, 59 (1942).
- 13) *ibid.*, **21**, 37 (1941).
- 14) H. A. Bruson & J. W. Easter (to Rohm & Haas), U. S. P. 2142934 (1939).
- 15) T. M. Sprague & T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2439 (1937).
- 16) T. B. Johnson (to Rohm & Haas), U. S. P. 2146744 (1939).
- 17) *ibid.*, U. S. P. 2147346 (1939).
- 18) J. J. Donleavy, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1004 (1936).
- 19) K. Folkers, et al., *ibid.*, **63**, 3530 (1941).
- 20) I. B. Douglass & T. B. Johnson, *ibid.*, **60**, 1486 (1938).
- 21) S. W. Lee & G. Dougherty, *J. Org. Chem.*, **5**, 81 (1940).
- 22) G. Dougherty & R. H. Barth (to Heyden Chem. Corp.), U. S. P. 2293971 (1942).
- 23) M. Battegay & R. Krebs, *Compt. rend.*, **206**, 1262 (1938).
- 24) T. B. Johnson (to Rohm & Haas), U. S. P. 2174856 (1939).
- 25) T. B. Johnson & J. J. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2548 (1939).
- 26) F. Asinger, et al., *Ber.*, **75**, 42 (1942).
- 27) F. Asinger & F. Ebeneder, *Ber.*, **75**, 344 (1942).
- 28) J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1917**, 650.
- 29) H. Bunte, *Ber.*, **7**, 646 (1874).
- 30) H. E. Westlake & G. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1658 (1941).
- 31) C. Ziegler & T. M. Sprague, *J. Org. Chem.*, **16**, 621 (1951).
- 32) H. E. Westlake & G. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 149 (1942).
- 33) R. Heuter (to Unichem. Chemikalien Handels A. G.), U. S. P. 2277325 (1942).
- 34) R. Sperling, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1925.
- 35) E. Lieber & A. F. Cashman (to Standard Oil Develop. Co.), U. S. P. 2459440 (1949).
- 36) C. F. Reed (to C. L. Horn), U. S. P. 2043090 (1936); 有機合成化學 **9**, 101 (1951) 参照
- 37) *ibid.*, U. S. P. 2174492 (1939).
- 38) A. L. Fox, et al. (to du Pont & C. L. Horn), U. S. P. 2228598 (1941).
- 39) C. F. Reed (to C. L. Horn), U. S. P. 2263312 (1941).
- 40) H. B. Hass, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1335 (1937).
- 41a) J. Stauff, *Z. Elektrochem.*, **48**, 550 (1942); *C. A.*, **37**, 5656 (1943).
- 41b) H. Manneck, *Seidensieder Ztg.*, **73**, 21 (1947); *Chimie et Ind.*, **58**, 572 (1947).
- 42) A. L. Fox, et al. (to du Pont), U. S. P. 2202791 (1940).
- 43) I. G., D. R. P. 715747 (1941).
- 44) E. I. du Pont, B. P. 553487 (1943).
- 45) P. Herold, et al. (to General Anilin & Film Corp.), U. S. P. 2352097 (1944).
- 46) F. Asinger (to General Anilin & Film Corp.), U. S. P. 2428733 (1947).
- 47) W. S. Calcott (to du Pont), U. S. P. 2335259 (1943); E. I. du Pont, B. P. 568102 (1945); I. G., B. P. 511514 (1939); I. G., Belg. P. 443917 (1942).
- 48) I. G., F. P. 842509 (1939).
- 49) W. H. Lockwood & J. L. Richmond (to du Pont), U. S. P. 2193824 (1940).
- 50) H. J. Schumacher & J. Stauff, *Die Chemie*, **55**, 341 (1942); *C. A.*, **37**, 5367 (1943); H. Helberger, *Die Chemie*, **55**, 172 (1942); *C. A.*, **37**, 79 (1943); H. G. Patterson, *J. Am. Leather Chemists' Assoc.*, **44**, 29 (1949); L. W. Green, O. T. S. Rep., P. B. 101458 (1950).
- 51) I. G., D. R. P. 715323 (1941).
- 52) J. Ross & D. J. Potter (to Colgate Palmolive Peet Co.), U. S. P. 2304767 (1942).
- 53) J. B. Roberts, et al. (to du Pont), U. S. P. 2528320 (1950).
- 54) Colgate Palmolive Peet Co., B. P. 538374 (1941); B. P. 538407 (1941).
- 55) I. G., D. R. P. 721722 (1942).
- 56) C. O. Henke & F. M. Schofield (to du Pont), U. S. P. 2333568 (1943).
- 57) K. Smeykal & F. Asinger (to I. G.), D. R. P. 711822 (1941).
- 58) J. Ross & D. J. Potter (to Colgate Palmolive Peet Co.), U. S. P. 2424420 (1947).
- 59) J. M. Tinker & A. L. Fox (to du Pont), U. S. P. 2174507 (1939).

- 60) I. G., D. R. P. 717680 (1942).
- 61) T. E. Dillon (to du Pont), U. S. P. 2408300 (1946).
- 62) C. O. Henke & W. H. Lockwood (to du Pont), U. S. P. 2197800 (1940).
- 63) A. L. Fox (to du Pont), U. S. P. 2174508 (1939).
- 64) *ibid.*, 2174509 (1939).
- 65) *ibid.*, 2174503 (1939).
- 66a) *ibid.*, 2321022 (1943).
- 66b) *ibid.*, 2351674 (1943).
- 67) P. Herold, et al. (to General Anilin & Film Corp.), U. S. P. 2265163 (1941).
- 68) J. Ross (to Colgate Palmolive Peet Co.), U. S. P. 2426383 (1947).
- 69) D. M. McQueen (to du Pont), U. S. P. 22122783 (1940).
- 70) A. L. Fox (to du Pont), U. S. P. 2343539 (1944).
- 71) F. Asinger, et al., *Ber.*, **75**, 34 (1942).
- 72) F. Asinger, *ibid.*, **77**, 191 (1944).
- 73) F. Asinger, *ibid.*, **75**, 660, 664, 668 (1942).
- 74) J. H. Helberger, Reichsamt Wirtschaftsausbau, *Chem. Ber. Prüf.* Nr. 15, P. B. 52013, 269 (1942); cit. G. F. Lisk, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1923 (1949).
- 75) I. G., F. P. 853685 (1940).
- 76) *ibid.*, F. P. 836683 (1940).
- 77) C. O. Henke & W. H. Lockwood (to du Pont), U. S. P. 2334764 (1943).
- 78) J. H. Helberger, et al., *Ann.*, **562**, 23 (1949).
- 79) S. R. Detrick & W. H. Lockwood (to du Pont), U. S. P. 2462730 (1949).
- 80) F. F. Rust, et al. (du Pont), U. S. P. 2519403 (1950); 2543608 (1950); 2524084 (1950); 2542578 (1951).
- 81) M. S. Kharasch & H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142 (1939); M. S. Kharasch & A. T. Read, *ibid.*, **61**, 3089 (1939).
- 82) E. I. du Pont, B. P. 537841 (1941).
- 83) G. E. Helbrook, et al. (to du Pont), U. S. P. 2333788 (1943).
- 84) F. Asinger (to General Anilin & Film Corp.), U. S. P. 2428733 (1947).
- 85) I. G., F. P. 842509 (1939).
- 86) C. F. Reed (to C. I. Horn), U. S. P. 2370421 (1945).
- 87) W. S. Calcott (to du Pont), U. S. P. 2335259 (1934).
- 88) A. L. Fox (to du Pont), U. S. P. 2319121 (1943).
- 89) E. I. du Pont, B. P. 545521 (1942); A. L. Fox (to du Pont), U. S. P. 2319121 (1943).
- 90) O. T. S. Rep., P. B. 70428; cit. G. E. Lisk, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1746 (1950).
- 91) O. T. S. Rep., P. B. 70345; cit. G. F. Lisk, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1746 (1950).
- 92) S. R. Detrick & L. A. Hamilton (to du Pont), U. S. P. 2392841 (1943).
- 93) H. M. Grubb (Standard Oil Co. of Indiana), U. S. P. 2374193 (1945).
- 94) *ibid.*, U. S. P. 2412679 (1949).
- 95) N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, B. P. 628014 (1949); *ibid.*, F. P. 943488 (1949).
- 96) M. L. Ernsberger & P. S. Pinkney (to du Pont), U. S. P. 2503253 (1950).
- 97) M. S. Kharasch & A. T. Read, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3089 (1939).
- 98) R. H. McBee & C. M. Salls, U. S. P. 1835301 (1930).
- 99) H. C. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 785 (1944); N. Trautz, *Z. Elektrochem.*, **14**, 534 (1908).
- 100) M. S. Kharasch & H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142, 3432 (1939); **62**, 925 (1940).
- 101) *ibid.* (to du Pont), U. S. P. 2302228 (1942).
- 102) M. S. Kharasch (to du Pont), U. S. P. 2383319 (1945); M. S. Kharasch, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2393 (1940).
- 103) W. Reppe, et al. (to I. G.), D. R. P. 742741 (1943).
- 104) Colgate Palmolive Peet Co., B. P. 584276 (1942).
- 105) J. Ross, et al. (to Colgate Palmolive Peet Co.), U. S. P. 2434746 (1948); G. F. Lisk, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1923 (1949).
- 106) W. H. Lockwood (to du Pont), U. S. P. 2503279 (1950).
- 107) M. S. Kharasch & A. F. Zavist, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3526 (1948).