有機ペルオキシドの合成法と分析法

竹内 靖弘*・太田 一吉*・酒井 昇平*

Synthesis and Analysis of Organic Peroxides.

Yasuhiro TAKEUCHI*, Kazukichi Ota* and Shohei SAKAI*

I. ま え が き

昭和39年度有機合成化学協会賞を“有機ペルオキシドの工業化”について受賞し、その折の記念講演¹⁾では主として工業化に係る経過を報告し、今日では世界中に市販されているほとんど全品種の有機ペルオキシドを安全に、大量に生産する途を独力で拓き有機ペルオキシドの総合メーカーとして需要者の要請に答えていることを述べた。今回は代表的な有機ペルオキシドについてそれらの生成の化学の領域について述べ、つぎにわれわれが多年の経験から採用し、一般の需要家に推奨して相応の価値を得ている分析法についてその拠るところを明らかにし補正を加えたものはその理由を、新らしく開発したものについてはその根拠を示し、今日市販されている製品に関する限り適用できる分析法を体系づけて解説を試みた。有機ペルオキシドの合成は危険を伴うものであることは周知の通りであり、実際われわれは今日の安定感を得るまでには数多くの経験を積み重ねるほかなかった。この化合物の中のあるものは衝撃や摩擦に対して高度の感応を示し、威力は小さいが高音を発して一瞬の内に分解してしまうし、またあるものは加熱により分解の微候を示しはじめるとただちに全量が分解し去るものがある。この種の異常をコントロールして製造しかつ使用時に安全な製品に仕上げるのがわれわれに課された問題であった。新品种の合成時の予測できぬ異常については物理的、化学的の両面の条件について数多くの組合せがあり得るので、未経験の合成を試みる場合に最も神経をすり減らすことになり、このことが現場製造法を確立するまで終始つきまどってきた。これらの困難との闘いがとりもなおさずわれわれの事業確立の歴史といえる。われわれは今日まで危険に関する事項を数量化することを試

みてきたが最近これらの成果をまとめて発表²⁾したので参照されたい。

II. 製 造 法

有機ペルオキシドは「-O-O-結合を有する有機化合物の総称」であり、過酸化水素の一方または双方の水素原子をアルキル基、アシル基のような基で置換した過酸化水素の誘導体と考えることができ、その構造によって大きく分けて7つのグループに分類することができる。その内ペルオキシカーボネート類は特異な構造をもっているので特に抽出して一分類とした(表1)。この分類にしたがって製造法の大略を以下に概説したい。

表1 有機ペルオキシドの分類

名 称	構 造
アルデヒドまたケトンよりのペルオキシド	$\text{HO}-\left\{ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right\}_n-\text{OH} \quad \text{H}-\left\{ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right\}_n-\text{OH}$ $n=1\sim 6 \qquad n=1\sim 2$ $\text{H}-\left\{ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right\}_n-\text{H} \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right\}_n$ $n=2 \qquad n=2\sim 3$
ヒドロペルオキシド	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
ペルオキシエステル	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$
ジアシルペルオキシド(ジアラルキルペルオキシド)	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$
過 酸	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$
ジアシルペルオキシド(ジアロイルペルオキシド)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$
ペルオキシカーボネート	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$ $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$ $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$

* 日本油脂株式会社(東京都千代田区丸ノ内2-3)

* Nippon Oil and Fats Co., Ltd. (2-3, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo)

自働酸化によりペルオキシドを製造する方法には気相酸化法と液相酸化法とがあり、前者では反応温度 100~200°C でラジカル誘起剤として臭化水素²³⁾あるいは、微量のペルオキシドを使用したり、紫外線を照射する。後者では直接酸化法と乳化(懸濁)酸化法とがあり、反応温度 50~150°C で触媒として有機過酸化物、アルカリ金属⁴⁴⁾, Co, Mn, Cu²⁵⁾ 塩を使用する。この方法による代表的な例はクメン法でフェノール, アセトン合成の中間物質としてのクメンヒドロペルオキシド^{26, 27)}があり, クメンを臭化水素をラジカル誘起剤として反応温度 160°C で加圧下反応させる。このほかにイソブタンの気相酸化による第三ブチルペルオキシドを含まない第三ブチルヒドロペルオキシド²⁸⁾の合成, ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド²⁹⁾, ピナンヒドロペルオキシド³⁰⁾などが空気酸化で製造されている。

iii. グリニャー試薬と酸素の反応

の反応が溶剤にエーテルを使用し酸素を飽和させて低温(-10~-150°C)で行なわれる。この方法では比較的簡単に合成できるが低温を用いる必要がある上に少量の合成しかできない欠点があって工業的に興味ある合成法ではない。

3. ペルオキシエステル ペルオキシエステルはヒドロペルオキシドと酸無水物または酸クロリドとをピリジンまたはカセイアルカリの存在下で反応させる簡単な方法で合成される。

ペルオキシエステルを加水分解すると過酸とアルコールが生成するのではなくヒドロペルオキシドと酸とを生成する。エチルペルオキシアセテートは酢酸とエチルヒドロペルオキシドから合成されるという報告³²⁾があるが, 第一級, 第二級のヒドロペルオキシドのペルオキシエステルは合成されにくく, 大部分のペルオキシエステルは第三ブチルヒドロペルオキシドの誘導体で, 代表的なペルオキシドとして第三ブチルペルオキシアセテート, 第

三ブチルペルオキシベンゾエート, ジ-第三ブチルジペルオキシフタレートがある。酸無水物を使用する合成法では, 酸無水物は炭素数が 2~5 個の脂肪族に限定される³³⁾。たとえば第三ブチルペルオキシアセテートの場合無水酢酸, 第三ブチルヒドロペルオキシド, カセイアルカリの等モルを温度 0~5°C で反応させる。この反応では温度を低くし, ベンゼン, ペンタンのような不活性溶媒中で反応させると収率が向上する。ペルオキシエステルを合成する一般的な方法はアルカリ水溶液にヒドロペルオキシドを溶解してヒドロペルオキシドのアルカリ塩を作り, これに酸クロリドを滴下して反応させる方法であって, 両者を溶剤で希釈しておいてもよい^{34~36)}。このペルオキシドについては合成面よりもむしろ反応分解の分野についての総説^{37, 38)}, 報文が多数ある^{39~41)}。

4. ジアルキルペルオキシ (ジアルキルペルオキシド) この分類に入るペルオキシドは-O-O-結合に対して対称型と非対称型の二種があり, 以下の 6 通りの合成法をあげることができる。

i. 酸の存在下でアルコールと過酸化水素との反応⁴²⁾ 一般につぎの反応式で示される合成法はヒドロペルオキシドと全く同じであるが, 反応をヒドロペルオキシドで停止させるか, ジアルキルペルオキシドまで進めるかの相違であって, 反応温度と酸濃度の条件による。ジ-第三ブチルペルオキシドを合成する方法として, 反応温度 37~75°C で第三ブチルアルコール, 硫酸, 過酸化水素の三者のモル比を 1.3~2.5 : 0.5~2.5 : 1 で反応させる例⁴³⁾がある。

ii. アルカリ存在下で硫酸アルキルと過酸化水素との反応^{44, 45)} この方法は最も古くより知られている対称ジアルキルペルオキシドの合成法で i の方法のように第三アルキルアルコールのペルオキシドに限定されることなく, 第一級, 第二級アルコールよりのジアルキルペルオキシドが容易に合成される。

iii. 自働酸化 低級パラフィンやオレフィンに臭化水素の存在下で空気酸化する方法は前出ヒドロペルオキシドの項で述べたがこの方法によってジペルオキシドの合成も行なえる。イソブタンを臭化水素の存在下で 150~200°C に加熱して空気酸化すると約 42% のジ-第三ブチルペルオキシドが生成²³⁾する。シェルの特許⁴⁶⁾によればイソブタンの空気酸化で得られる第三ブチルアルコールと第三ヒドロペルオキシドを酸処理して高収率でジ-第三ブチルペルオキシドを得ている。アルキルハライドについては古くから知られているものとして臭化ト

リフェニールメタンを銀を触媒として空気酸化しヘキサフェニールエタンペルオキシドの合成⁴⁷⁾がある。最近の報告では Petry と Verhock⁴⁸⁾ がアルキルホウ素を低温で空気酸化してアルキルホウ素のペルオキシドを, Hock⁴⁹⁾は亜鉛, マグネシウム, リチウムのアルキル化物から空気酸化でそれぞれ相当するペルオキシドを合成している。Horner と Junkerman^{50, 51)} は第三級アミンをBPOを開始剤として空気酸化しつぎの過程でペルオキシドが合成されると報告している。

iv. アルコールまたはアルキルハライドとヒドロペルオキシドのアルカリ金属塩との反応 非対称ペルオキシド合成に使用される方法でつぎの2例をあげる^{45, 52, 53)}

v. 硫酸または Friedel-Crafts 触媒の存在下でアルコールとヒドロペルオキシドとの反応 硫酸の存在下でアルコールとヒドロペルオキシドより非対称ジアルキルペルオキシドを脱水縮合反応で合成する方法は一般的に広く使用され多数の文献がある^{54~56)}。

Friedel-Crafts 触媒, たとえば AlCl_3 , ZnCl_2 を使用して $40\sim 120^\circ\text{C}$ で反応させる方法もある^{57~59)}。

vi. 炭化水素とヒドロペルオキシドとの反応 Kharasch ら⁶⁰⁾ によって発表された方法で, 活性水素をもつ芳香族炭化水素とアルキルヒドロペルオキシドとが反応して対称および非対称ペルオキシドを生成する。クメンと第三ブチルヒドロペルオキシド, ジイソプロピルベンゼンとそのヒドロペルオキシド, クメンとそのヒドロペルオキシドの組合せの反応をあげることができる。反応機構は

ペルオキシラジカルは活性水素をもつ炭化水素と安定なラジカルコンプレックスを作り, このコンプレックスが

酸化されてペルオキシドとなる。この反応の欠点はヒドロペルオキシドの濃度を高くすると連鎖移動反応が起りペルオキシド生成を阻害する。したがって炭化水素を大過剰に使用するためペルオキシドの濃度が低く蒸留を必要とすることであろう。

5. 過酸 過酸は一般に不安定で加水分解を受けやすく, 常温においても除々に分解してゆく。使用面では他の有機ペルオキシドと異なってエポキシ化剤として使用されている。過酸については Swern⁶¹⁾ の詳細な綜説がある。

i. 有機酸と過酸化水素との反応 有機酸の酸の存在下で過酸化水素で酸化すれば得られる。

酸としては主として硫酸が使用されるが高級脂肪酸になる程酸濃度を高くする必要がある。たとえば過酢酸の場合には酢酸を硫酸濃度 1% で 98% 過酸化水素で酸化する方法⁶²⁾や触媒として *p*-トルエンスルホン酸の存在下で 50% 過酸化水素で酸化⁶³⁾すれば容易に得られるが, 炭素数が6以上の高級脂肪酸では濃硫酸を溶媒として 50% 過酸化水素と反応させている⁶⁴⁾。

ii. アルデヒドの空気酸化 工業的に使用されている方法で過酢酸は無水のアセトアルデヒドを紫外線または重金属塩を触媒として低温で空気酸化すれば得られるがアセトアルデヒド中に水が存在すれば酸化速度が小さくなる⁶⁵⁾。この外に空気酸化で得られる過酸には過プロピオン酸⁶⁶⁾, 過酪酸⁶⁷⁾, 過安息香酸⁶⁸⁾などがある。

iii. ジアルシルペルオキシドの加水分解 過安息香酸の合成法として使用され, まづ BPO をアルカリ塩を作り, さらに酸を用いて過安息香酸にする⁶⁹⁾。

6. ジアルシルペルオキシド (ジアロイルペルオキシド) 工業的に古くから使用されているものが多く, 対称型と非対称型とがあり, 前者は酸クロリドまたは酸無水物と過酸化水素との反応, 後者は自働酸化, 過酸と酸クロリドとの反応により合成される。

i. 酸クロリドまたは酸無水物と過酸化水素との反応 ベンゾイルペルオキシド, ラウロイルペルオキシドで代表されるペルオキシドの合成法であって, 反応は比較的簡単であるが, その精製法に問題があるといえる。

上式のように相当する酸クロリドを過酸化ソーダ水溶液と0~10°Cで反応させれば大部分のペルオキシドは固体として生成^{79,75)}する。反応条件によっては酸クロリドが相当する酸やナトリウムセッケンを副生して製品中に入ると重合触媒として使用するさいに悪影響を及ぼすため精製には注意する必要がある。低級のジアシルペルオキシドは酸無水物をアルカリの存在下で過酸化水素と反応させれば得られるが、危険性が大きいため不活性の希釈剤を使用した上で合成される^{76~81)}。

ii. 自働酸化 非対称ジアシルペルオキシドの合成法で古くはBPOを開始剤として無水酢酸中でベンズアルデヒドを酸素酸化して、アセチルベンゾイルペルオキシドを合成⁸²⁾している。また触媒として、CaCO₃, BaCO₃, MgCO₃, ZnCO₃, CaO, MgO, SiO₂を使用して自働酸化をつぎの反応機構で行なっている。

最近ソ連では一連のアルデヒドと酸無水物とアルカリ触媒またはコバルト塩を触媒として、空気酸化し収率よく得られている^{83,84)}。

iii. 過酸と酸クロリドまたは酸無水物との反応 過酸と酸クロリドまたは酸無水物をアルカリ、あるいは酸の存在下で反応させれば非対称のジアシルペルオキシドが合成されるが、過酸を合成する工程が加わるために余り興味ある合成法とはいえない。

iv. その他 酸と過酸化水素とを直接反応させてアセチルペルオキシド⁸⁵⁾, BPO, LPO カプロイルペルオキシド等^{86,87)}を合成できる。

7. ペルオキシカーボネート この類に入れたペルオキシカーボネートは最近塩化ビニル、高圧ポリエチレンの重合開始剤として、またエチレン、プロピレンゴムの架橋剤として注目を集めたペルオキシドであって総説^{88,89)}も発表されている。このペルオキシドには

Dialkyl di-peroxy carbonate

の三種があり、分解温度は(1), (2), (3)の順序に高くなっている。(1)のジエチルペルオキシカーボネートは28~35°C, ジイソプロピルジカーボネートは35~38°Cで急激に分解する^{90,91)}。(2), (3)のものは比較的安定でペルオキシエステルと同程度の分解温度を示す。これらの主なペルオキシドの半減期を表2にまとめたので参照されたい。

表2 ペルオキシカーボネートの半減期

種 類	1 min	10hr	100hr	4E kcal/mol
ジイソプロピルペルオキシカーボネート	91°C	46°C	32°C	25.1°C
第三ブチルペルオキシメチルカーボネート	161	99	79	34.5
第三ブチルペルオキシn-プロピルカーボネート	159	98	79	31.3
第三ブチルペルオキシイソブチルカーボネート	153	91	73	28.2
第三ブチルペルオキシn-ブチルカーボネート	165	96	77	30.2
第三ブチルペルオキシn-アミルカーボネート	171	101	81	30.6
第三ブチルペルオキシジブチルペルオキシカーボネート	164	93	73	29.3

最近ジイソプロピルペルオキシジカーボネートや第三ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートを中心として日米両国で工業生産の方法の開発が完了した。上記二者の合成⁹²⁾は

ジ-第三ブチルジペルオキシカーボネートはアルカリの存在下で第三ブチルヒドロペルオキシドにホスゲンを作らせて合成⁹³⁾する。

III. 分 析 法

ペルオキシドの分析法といえば、その活性酸素の含有

量の測定が主なもので、それには化学的方法と物理的方法とがある。前者においては必要に応じて分析法を確立してきた。後者についてはポーログラフィー、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、赤外吸収スペクトルなどによる定性、定量分析法が発表され興味深いものがあるが今回はガスクロマトグラフィー以外は紙数の都合で省略したい。

一般に活性酸素の分析は理想的な条件下では還元剤としてヨウ化物を用いるヨード滴定法が最も便利でかつ正確である。しかしながらペルオキシドの化学構造の相異による反応性の差のためにいくつかの特殊の方法がでてきているが大きくわけて Gelissen⁹²⁾ による室温で反応させる方法と Herman⁹³⁾ の発表した加熱して反応させる方法が基本となってペルオキシドの化学的分析法の系列ができあがっている。以下述べる分析法の名称は多年にわたってわれわれが検討し確立して使用し、ペルオキシドの需要家にも推奨しているものである。そのまゝ記載した次第である。表 3 にこれらの分析法とこれを適用する現在市販の主要ペルオキシドとの関係をまとめているので次項以下の解説と対比されたい。なお DCP 法、

簡易アンプル法については紙面の都合上解説のみにとどめ分析方法については割愛する。

1. 酢酸法 Kokatur と Murray⁹⁴⁾ は反応媒体として氷酢酸、溶媒に 95% エチルアルコール、99% イソプロピルアルコールを、あるいは氷酢酸のみを用い再結晶させた過酸化ベンゾイル (以下 BPO と略す) についてその 0.1000 g に対し、ヨウ化カリウム 飽和水溶液 1 ml, 氷酢酸 1 ml および 25 ml の溶媒 (イソプロピルアルコール, エチルアルコール, アセトン) を加え 2 分間ゆるやかに沸騰させたのち, *N*/10 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し, いづれの組合せがよいかを試みている (表 4)。氷酢酸のみを用いた方法については溶解酸素による誤差 (以下酸素誤差と記す) を除去するために炭酸水素ナトリウムを用いている。その結果この方法は

表 4 Kokatur らの分析結果

溶 媒	BPO の純度 (%)	
99%イソプロピルアルコール	98.4	98.6
95%エチルアルコール	98.4	98.5
アセトン	67.8	70.5
氷 酢 酸	96.5	97.0

表 3 各ペルオキシドの活性酸素分析法

過 酸 化 物	適 用 分 析 法							
	酢 酸 法	塩 酸 法	B P O 法	D C P 法	ク ロ ム 法	バ ル P V 法	ア ン プ ル 法	ガ マ ス ク ロ 法
Methyl Ethyl Ketone Peroxide	○	○	×	×	×	×	△	×
Cyclohexanone Peroxide	○	○	○	○	○	○	△	○
Di- <i>t</i> -Butyl Peroxide	×	×	×	×	×	×	◎	○
Di-Cumyl Peroxide	×	×	×	◎	×	×	×	×
<i>t</i> -Butyl Cumyl Peroxide	×	×	×	○	×	×	×	◎
Lauroyl Peroxide	◎	○	×	×	○	○	×	×
Octanoyl Peroxide	◎	○	×	×	○	○	×	×
Acetyl Peroxide	◎	○	×	○	○	○	×	○
Di-isopropyl peroxy dicarbonate	◎	○	○	△	○	○	○	○
Benzoyl Peroxide	○	△	○	△	△	△	△	○
2,4-Di-chlorobenzoyl Peroxide	○	○	○	○	○	○	○	○
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide	◎	○	×	△	△	△	×	○
Cumen hydroperoxide	◎	○	×	△	○	○	×	○
Di- <i>iso</i> -propylbenzene hydroperoxide	◎	○	×	△	○	○	×	○
Pera menthane hydroperoxide	◎	△	×	×	×	×	×	○
2,5-dimethyl hexane-2,5-di hydroperoxide	◎	○	×	△	△	△	×	○
<i>t</i> -Butyl Perbenzoate	×	×	×	×	○	○	○	◎
<i>t</i> -Butyl Peracetate	×	×	×	◎	○	○	×	×
<i>t</i> -Butyl Perisobutyrate	×	×	×	○	○	○	○	○
Di- <i>t</i> -Butyl Diprophtharate	×	×	×	◎	○	○	○	○
<i>t</i> -Butyl Perpivalate	×	×	×	×	×	◎	×	×

◎ 現在採用している方法 ○ 採用可能 △ 小欠点あり × 不可 空欄 検討中

(1) 酸素誤差がないためブランクテストが不要である。

(2) ヨードとチオ硫酸ナトリウムとの反応が速かに起り二相に分離することなく均一溶液となり, エンドポイントが明瞭である。

(3) イソプロピルアルコールは有機物に対する優れた溶媒である。

(4) 液体, 固体とも広範囲に適用され直接定量ができ, イソプロピルアルコール, 試薬の量に左右されない。

(5) 精度, 正確度もよく方法が簡便, 融通性があり迅速である。

(6) ヨウ化カリウム飽和水溶液は若干のヨウ化カリウムが細かな結晶となって沈殿するため突沸が防止できる。のような利点から反応媒体として氷酢酸, 溶媒としてはイソプロピルアルコールを使用することを推奨している。この反応を式で示せばつぎの通りである。

われわれは上述 (1)~(6) の利点に重きをおきさらに表 5 のような成分のラウロイルペルオキシドに適用してみた結果、若干の修正を加えれば精度よく分析されることが解った。

表 5 ラウロイルペルオキシドの不純分

遊離脂肪酸	0.06
ナトリウムセッケン (%)	0.00
カルシウムセッケン (%)	0.00
灰 分 (%)	0.02
水 分 (%)	0.11
鉄 分 (PPm)	2.5
純 分 (%)	99.81 max

(注) 理論活性酸素量はラウリン酸 97%, ミリスチン酸 3%の脂肪酸を使用しているため 3.997% である。

表 6

回 数	1	2	3	4
活性酸素 (%)	3.98	3.97	3.98	3.98
純 度 (%)	99.6	99.3	99.6	99.6

この方法はアシル系ペルオキシド、ヒドロペルオキシドに適用される。また一般にヨード滴定法においてはデン粉指示薬を用い滴定するのが通例であるがこの方法では非水溶媒であるためデン粉は使用しない方がよい (詳細後出)。

分析用試薬は JIS 特級品を用いているが酢酸法、塩酸法に用いるイソプロピールアルコールは特級品であっても $\text{KI}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 系との反応においてしばしばヨードを遊離するものがあるので購入時にブランクテストを行なう必要がある。

なお分析器具については図 1 のような加熱装置をまた液状ペルオキシド用に図 2 のようなピペット型秤量ビンを考案し活用している。

図 1 加熱装置

図 2 秤量瓶

分析法 内容約 300 ml の還流冷却器付きフラスコにイソプロピールアルコール 30 ml 氷酢酸およびヨウ化カリウム飽和水溶液各 2 ml をとり、試料約 0.1 g を正しくはかり入れる。還流冷却器をつけ、熱板上にてゆるやかに 3 min 沸騰させる。ただちに $N/10$ チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定する。終点はヨードの色が消失した点とし、つぎの式により活性酸素を算出する。

$$\text{活性酸素(\%)} = \frac{n \times F \times 0.0008}{\text{試料(g)}} \times 100$$

n : 試験に要した $N/10$ チオ硫酸ナトリウム溶液の ml

F : $N/10$ チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

2. 塩酸法 メチルエチルケトンペルオキシド (以下 MEKPO と略す)、シクロヘキサノンペルオキシド (以下 CYPO と略す) のような直鎖状構造のペルオキシドと環状構造のペルオキシドの混合物として生成され、直鎖構造のペルオキシドは酢酸法で容易に分析されているが、2 量化あるいは、3 量化したような環状化合物は酢酸法では分析不可能である。そこでわれわれは種々の方法を試みた結果、酢酸法で非環状化合物を還元した後、少量の濃塩酸を添加すれば環状化合物も還元されることを認めたが濃塩酸は氷酢酸に比較して強酸である

ため酸素誤差が大きく満足すべき結果がえられなかった。そのため側管付反応フラスコを用い反応時より滴定終了まで不活性ガスを通ずる方法も検討したが良好な結果は得られなかった。しかし Herman らの $\text{KI}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 系に炭酸水素ナトリウムを反応混合物に加えることによりブランクテストは十分省略することに着目し、不活性ガスのかわりに炭酸水素ナトリウムを添加して反応系内で二酸化炭素を遊離させて系内から酸素を除去出来る方法が有効であることがわかった。

塩酸法において混合する順序は当然イソプロピールアルコール、氷酢酸、炭酸水素

ナトリウム、ヨウ化カリウム飽和水溶液、試料の順で非環状化合物を還元した後、濃塩酸を加え環状化合物を還元し、さらに滴定前に炭酸水素ナトリウムおよび水を加えてから滴定すれば完全にブランクテストは省略されエンドポイントも明確となる。デン粉指示薬は酢酸法と同様用いない方がよい。

われわれはアセトンペルオキシド（3 量化ケトンペルオキシド）を用いて塩酸法の検討を行なった（表 7）。

表 7 塩酸法によるアセトンペルオキシドの分析結果

分析回数	活性酸素(純度)(%)
1	21.41 (99.1)
2	21.35 (98.8)
3	21.40 (99.0)
4	21.40 (99.0)
$\bar{x}$	21.39 (99.0)
σ	0.029 —

理論活性酸素量; 21.61%

精度も良好で酢酸法と同様にこの方法は工業分析として差支えない。

塩酸を用いる方法は当時どの文献にも見当らなかったが、その後 1959 年に Rieche ら⁹⁵⁾が窒素を含有する種々のペルオキシドのヨード滴定法による研究を行ない、4 種類の分析法を利用しそのうちの 1 つに濃塩酸の添加についてはじめて述べられている。

塩酸法の特徴は濃塩酸の添加による環状化合物の還元および炭酸水素ナトリウムの使用によるブランクテストの省略の二点でありさらに既述の酢酸法の利点も含まれる。

分析法 内容約 300 ml の還流冷却器付きフラスコにイソプロピルアルコール 30 ml, 氷酢酸 2 ml, 炭酸水素ナトリウム 1.5 g およびヨウ化カリウム飽和水溶液 2 ml を加えてから試料 0.1 g を加える。還流冷却器を付けて 5 分間ゆるやかに沸騰させる。次に濃塩酸（比重 1.18）8 ml を冷却器の上部より加え更に 3 分間ゆるやかに沸騰させる。フラスコを冷却器より取り炭酸水素ナトリウム 1.5 g および水約 10 ml を加え、ただちに N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定する。

3. BPO 法 われわれは数年前まで酢酸法を採用してきたが、BPO は熱に対し他のペルオキシドに比較して不安定であり、加熱による反応中微量ではあるがヨードの損失も考えられまた迅速性も酢酸法と大差がないので、正確度、精度をより向上させるために、刈米⁹⁶⁾ら

の文献を参考にし若干の修正を加えてこの方法に切換えた。

BPO 法の特徴は溶剤にクロロホルムを用いること、正確度、精度がよくブランクテストが不要の点で、試料をクロロホルムに溶解し氷酢酸およびヨウ化カリウム水溶液を加え数分間放置してもわずかにヨードを遊離するのみであるがメチルアルコールを添加すれば瞬間的にヨードを遊離し、規定された時間放置すれば完全に還元される。

分析法 内容約 300 ml セン付三角フラスコに試料約 0.2 g を精秤する。クロロホルムを 5 ml 加え溶解したのち、氷酢酸 5 ml を加え次に 50% ヨウ化カリウム水溶液を加え密栓してフラスコを軽く振とうする。つぎにメチルアルコール 25 ml を加え内容物をよく混合したのち、冷暗所に 10 分間放置したのち、N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

4. DCP 法 この方法は角田⁹⁷⁾らの発表した方法に試料採取量の規正、二酸化炭素の導入量を明確にし、さらに反応後に添加する水に対しても二酸化炭素を飽和した水を用いるなど若干の修正を加えたものであるが、この方法は精度は良好であるが正確度に難点があり、特に試料採取量の多少によって影響を受け易い。われわれはジクミルペルオキシドに適用しているが、メタノールで数回再結晶した試量に対して秤量も 0.250 ± 0.003 g に制限して分析しても純度は 92% にすぎず、やむをえず 0.92 を補正係数として使用している。この分析法については引続き検討中である。

5. クロロホルム法 Silbert と Swern⁹⁸⁾ はペルオキシエステルの分析法として、溶媒にクロロホルム、還元剤としてヨウ化ナトリウム、触媒として少量の塩化第二鉄を含む酢酸溶液を用い数種のペルオキシエステルを使用して触媒量、反応時間について Wheeler^{99,100)}の方法と比較して触媒量は 0.002% 酢酸溶液を、反応時間は 5~10 分間が適当であると述べている。また塩化第二鉄の触媒効果のメカニズムについては Haber と Weiss¹⁰¹⁾ が詳細に研究している。

われわれもこの方法を採用しているが、ターシャリーブチルペルオキシベンゾエート（以下 TPB と略す）に対しては正確度に難点があり、またターシャリーブチルペルオキシピバレート（以下 TPV と略す）に対しても良い結果がえられずこの方法を採用していない。

クロロホルム法の特徴は塩化第二鉄を触媒とし、還元剤に反応性のよいヨウ化ナトリウムを用いることである（表 8）。

表 8 クロロホルム法によるペルオキシエステルの分析結果

	採取量 (g)	活性酸素 (%)	備 考
<i>t</i> -Bu Peroxyacetate ^{*1)}	0.1149	6.10	本 法 適 用
	0.1910	6.06	
	0.3004	6.04	理論活性酸素 12.11×1/2%
<i>t</i> -Bu Peroxyisobutyrate ^{*2)}	0.1034	4.2	本 法 適 用
	0.1850	4.7	
	0.2840	4.2	理論活性酸素 9.99×1/2%
<i>t</i> -Bu diperoxy phtharate ^{*3)}	0.1252	5.13	本 法 適 用
	0.2049	5.08	
	0.3122	5.2	理論活性酸素 10.31×1/2%
TPV	0.1072	7.18	本 法 不 採 用
	0.1918	6.85	
	0.2880	6.70	理論活性酸素 9.18%
TPB	0.1041	8.16	本 法 不 採 用
	0.2037	8.08	
	0.3118	8.01	理論活性酸素 8.24%

* 1), 2) ベンゼン希釈品 50%

* 3) ジブチルブタレート希釈品 50%

分析法 内容約 300 ml の共セン付三角フラスコに試料約 0.2 g 精秤する。クロロホルム 10 ml を加えフラスコ内に窒素 (流量約 2.5 l/min) を約 30 sec. 間導入してからヨウ化ナトリウム飽和溶液 2 ml を加え、つぎに塩化第二鉄酢酸溶液 (0.002% FeCl₃·6H₂O) 15 ml を加え、暗所に 10 min 放置する。水約 50 ml を加え N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、液が淡黄色になったときデンプン溶液を加え無色になるまで滴定する。別に同一条件でブランクテストを行ない、次式で活性酸素を求める。

$$\text{活性酸素 (\%)} = \frac{(A-B) \times F \times 0.0008}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

A: 試験に要した N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液

B: ブランクテストに要した N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液

F: N/10 チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

6. パーブチル PV 法 TPV はクロロホルム法では試料の採取量の大小によって分析値にかなりのバラツキが生ずるので、これを是正するために、われわれは原理

表 9 パーブチル法による TPV の分析

採 取 量 (g)	活 性 酸 素 (%)
0.0417	8.69
0.0634	8.86
0.0841	8.92
0.1056	8.85
0.1275	8.91
0.1554	8.85
0.1660	8.83
0.2037	8.80

はクロロホルム法と全く同様であるが、試料の採取量の制限と塩化第二鉄の濃度をクロロホルム法の場合の 1/10 にまた同溶液の使用量を 5 倍にし反応後に添加する水の量を 1.6 倍にするよう修正を加えて良好な結果を得ている (表 9)。その他に三塩化チタンを用いる Strain¹⁰²⁾ および Nozaki¹⁰³⁾ の方法も検討したが満足な結果は得られなかった。

7. アンプル法 Dickey と Raley¹⁰⁴⁾ はジターシャリーブチルペルオキシド (以下 D TBP と略す) のような還元剤の困難なペルオキシドは第一鉄塩を酸化することもなく、また KI-CH₃COOH 系においても全くヨードを遊離しないが、酢酸-ヨウ化水素酸 (56%) を用い、不活性ガス (N₂) 中で 60°C で 45 分間加熱することによりこのペルオキシドの活性酸素を分析することができ、これが唯一のヨード分析法であることを発表している。

この方法はヨウ化水素酸の強力な還元性が障害となるような一般的な分析法には推奨できない。すなわち、ある種のアルデヒド、イオウを含有する化合物および不飽和物質のようなヨウ化水素酸と反応しやすいペルオキシドは適用できないと述べている。

われわれは Dickey らの反応温度を 70°C に、加熱時間を 1 hr. に修正した。DTBP は他のペルオキシドに比較し、揮発性が大きく分析時の試料採取および分析容器には特に注意をする必要がある。試料採取には 1 ml の小型注射器を分析容器には小型アンプルを用いて試料の揮発ロスを防いでいる。

本法の特色は還元剤として強力なヨウ化水素酸を試料採取に小型注射器および容器に小型カッ色アンプルを用いて秤量誤差、ヨードの損失を小さくしている点である。

分析法 内容約 10 ml のカッ色アンプルにビュレットを用いて氷酢酸 4 ml を入れ、アンプル内の空気を除去するため約 20 sec. 窒素ガス (流量約 2.5 l/min) を導入してアンプルの管にピンチコック付ゴム管を付けて重量をはかる。ついでゴム管を取り試料約 0.07 g (約 0.09 ml) を注射器を用いて加えゴム管を付けて秤量したのち、さらに 1 ml の氷酢酸をアンプルの内壁を洗いながら加える。

56%ヨウ化水素酸は空気中の酸素と反応し、ヨードを遊離しやすいので水銀で精製¹⁰⁵⁾ したものを 1 ml を加える。アンプルの先端を封じてから 70°C で 1 hr 加温する。暗所にて室温に冷却したのち、あらかじめ二酸

化炭素 (流量 2.5 l/min) を約 30 sec. 導入した内容約 300 ml の三角フラスコに内容物を移し、アンブル内を二酸化炭素を飽和した水で洗浄し、全容を約 50 ml として、ただちに $N/10$ チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。また同一条件でブランクテストを行なう。計算式はクロロホルム法に準ずる。

8. 簡易アンブル法 この方法の原理および要旨はアンブル法と全く同じでいわばアンブル法を多少大型化した方法でアンブルのかわりに内容 50 ml の共セン付カッ色フラスコを用いている。TPB は DTBP に比較し、 $\text{HI}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 系においては反応性がよいので、反応温度を若干低く (60°C) し、不活性ガスに二酸化炭素を用いる点異なるのみである。

9. ガスクロマトグラフィー 有機ペルオキシドのガスクロマトグラフィーによる分析では最近 Bukate ら⁴⁰⁶⁾、石井ら¹⁰⁷⁾によってジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシドの分析が発表されている。一般にジアルキルペルオキシドは化学分析では定量的に反応しないものが多い。たとえば、2,5-ジメチル-2,5-ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) ヘキシン-(3) は最も強力な還元法であるアンブル法以外ではほとんど還元されず、ヨウ化水素酸を使用すれば三重結合も反応して満足な結果がえられない。またターシャリーブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) ヘキサンなどは加熱時間、試料の採取量の影響を受け正確度に欠ける。このようなペルオキシドについてはガスクロマトグラフィー法を使用するのが良法である。

われわれはターシャリーブチルクミルペルオキシドをメタノールに溶解し -40°C で再結晶させた試料についてガスクロマトグラフィー法で分析した結果満足すべき値をえた (図 3)。

図 3 ターシャリーブチルクミルペルオキシドのガスクロマトグラム

充テン剤; DDP-Diasolid M. カラム温度; 125°C
He 流速; 150 ml/min, カラム長さ; 100 cm
フィラメント電流; 200 mA, 試料注入量; 0.003 ml
 α -MS; α -methyl styrene, AP; acetophenone
 α -CA; α -Cumylalcohol

IV. あとがき

以上、有機ペルオキシドの合成法と分析法とについて概略を述べたが、与えられた紙数の制約もあって十分に意をつくせなかつたことをお詫びしたい。本文においてもまた別の機会においても繰り返して述べているように、有機ペルオキシドの合成は十分な予備知識なしにこれを行なう時はきわめて危険なものであることについて重ねて注意を喚起しておきたい。しかしながら今日では商品化された有機ペルオキシドについては比較的簡単な取り扱い上の注意さえ守られるならば十分に安全に使用し得るまでに仕上げられていることをも併せて述べておきたい。さらに個々の使用者の実情に応じた具体的取り扱い法について十分有機ペルオキシメーカーと共に検討されるならば安全が確保されて商品化された有機ペルオキシドに対する不当といってよい程の不安が解消され、今後の高分子合成化学工業の発展により多く貢献することができるよう念願する次第である。

(昭和 40 年 8 月 2 日受理)

文 献

- 1) 柳沢ほか, 有合化 **23** 198 (1965)
- 2) 北川, 安全工学 **4** No. 2 131~141 (1965)
- 3) N.A. Milas et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3361 (1959)
- 4) 日特公 3,00,018 (昭 35-17225)
- 5) 日特公 3,00,465 (昭 35-17128)
- 6) BP 827, 511
- 7) R. Criegee et al, *Ann.* **565** 7 (1949)
- 8) K. Wolfenstein, *Ber.* **28** 2265 (1900)
- 9) A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* **33** 124 (1906)
- 10) M.S. Kharasch, G. Sosnobosky, *J. Org. Chem.* **23** 1322 (1958)
- 11) M.J. Raedel, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 1736 (1955)
- 12) 丸山, 有合化 **18** 708 (1960)
- 13) N.A. Milas, S.A. Harries, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2434 (1938)
- 14) A. Rieche, F. Fitz, *Ber.* **62** 2469 (1927)
- 15) N.A. Milas et al., *J. Am. Chem. Soc.* **68** 205 (1946)
- 16) R. Hüttel, H. Ross, *Ber.* **89** 2644 (1956)
- 17) J. Hoffman, *J. Org. Chem.* **22** 1747 (1957)
- 18) A.G. Davis et al., *J. Chem. Soc.* 1541 (1953)
- 19) A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* **23** 3387 (1900)
- 20) A. Baeyer, V. Villiger, *ibid.* **24** 738 (1901)
- 21) H.R. William, H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 2984 (1954)
- 22) H.R. William, H.S. Mosher, *ibid.* **76** 2987 (1954)
- 23) E.R. Bell et al., *Ind. Eng. Chem.* **41** 2597 (1949)

- 24) G.P. Armstrong, R.H. Hall, *J. Chem. Soc.* 666 (1950)
25) *USP* 2, 632, 772
26) H. Hock, S. Lang, *Ber.* **77** 257 (1944)
27) *BP* 629, 637
28) *USP* 2, 403, 772
29) *BP* 641, 250
30) G.S. Fisher et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3675 (1953)
31) C. Walling et al., *ibid.* **77** 6032 (1955)
32) A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* **34** 738 (1901)
33) *USP* 2, 567, 615
34) N.A. Milas, D.M. Surgener, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 6421 (1946)
35) A.T. Blamoquist, I.A. Bernstein, *ibid.* **73** 5546 (1951)
36) P.O. Bartret, R.R. Hiatt, *ibid.* **80** 1398 (1958)
37) 湊, 有機化 **23** 12 (1965)
38) J.O. Edward, "Peroxide Reaction mechanism" Interscience Publisher New York (1960)
39) M.S. Kharasch et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5819 (1959)
40) M.S. Kharasch et al., *J. Org. Chem.* **25** 899 (1958)
41) M.S. Kharasch et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 756 (1958)
42) N.A. Milas, S.A. Harries, *ibid.* **60** 2434 (1938)
43) 日特公 309, 496 (昭 37-219)
44) A. Baeyer, V. Villiger, *Ber.* **33** 3787 (1900)
45) A. Riech, Brumshager, *ibid.* **62** 218 (1929)
46) *USP* 2, 395, 523
47) M. Gomberg, *Ber.* **33** 3150 (1900)
48) R.C. Pertyand et al., *J. Am. Chem. Soc.* **57** 6416 (1956)
49) H. Hock, F. Ernst, *Ber.* **92** 2716 (1959)
50) L. Horner, H. Junkerman, *Ann.* **591** 53 (1955)
51) L. Horner, H. Junkerman, *ibid.* **591** 153 (1955)
52) N.A. Milas, L.H. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1938 (1946)
53) T.W. ampbell, G.M. Coppinger, *ibid.* **73** 1738 (1951)
54) N.A. Milas, O.L. Mageli, *ibid.* **74** 1471 (1952)
55) M.S. Kharasch, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.* **16** 1465 (1951)
56) *USP* 2, 223, 807
USP 2, 522, 016
BP 591, 543
57) M.S. Kharasch, A.C. Fono, *J. Org. Chem.* **16** 1458 (1951)
58) M.S. Kharasch, A.C. Fono, *ibid.* **15** 753 (1950)
59) *BP* 792, 558
60) M.S. Kharasch, A.C. Fono, *J. Org. Chem.* **24** 72 (1959)
61) D. Swern, *Chem. Rev.* **45** 1 (1949)
62) J. D'Ans, W. Prey, *Ber.* **45** 1845 (1912)
63) J. Böeseken, *Rec. Tran. Chim.* **45** 838 (1926)
64) W.E. Parker, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4037 (1955)
65) J. D'Ans et al., *Angew. Chem.* **66** 633 (1954)
66) H. Wieland, D. Richter, *Ann.* **486** 226 (1931)
67) E. Briner, A. Demolis, *Helv. Chim. Acta.* **19** 850 (1936)
68) A.D. Kergomand et al., *Bull. Soc. Chim. France* **23** 486 (1956)
69) I.M. Kolthoff et al., *J. Poly. Sci.* **2** 220 (1947)
70) H. Dechmann, L. Vanino, *Ber.* **27** 1511 (1894)
71) L.F. Fisser et al., *J. Am. Chem. Soc.* **70** 3174 (1948)
72) L.F. Fisser et al., *ibid.* **64** 2060 (1942)
73) L.F. Fisser et al., *ibid.* **69** 2338 (1947)
74) M.S. Kharasch et al., *ibid.* **65** 15 (1943)
75) M.S. Kharasch et al., *J. Org. Chem.* **10** 386 (1945)
76) S. Gambarjan, *Ber.* **42** 4004 (1909)
77) J.K. Slagle, *J. Org. Chem.* **24** 107 (1959)
78) E.S. Shanley, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1419 (1950)
79) O.J. Walker, *J. Chem. Soc.* 2040 (1928)
80) *USP* 2, 439, 399
81) *ibid.* 2, 458, 207
82) *ibid.* 1, 985, 886
83) Yu. A. Olidekop et al., *Zhus. Obsk. Khimr.* **31** 2904 (1961)
84) Yu. A. Olidekop et al., *ibid.* **33** 2771 (1963)
85) Y. Ogata et al., *J. Am. Chem. Soc.* **85** 961 (1963)
86) 日特公 昭 38-9713
87) *Ital. P* 640, 244
88) W.A. Strong, *Ind. Eng. Chem.* **56** 33 (1964)
89) W.A. Strong, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **3** 264 (1964)
90) F. Strain et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1254 (1950)
91) S.G. Cohen, D.B. Sparrow, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 611 (1950)
92) H. Gelissen, P.H. Hermans, *Ber.* **59** 63 (1926)
93) H.A. Libhafskey, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 190 (1940)
94) V.R. Kokatur, M. Jelling, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1432 (1941)
95) A. Rieche, E. Schimitsz, E. Beyer, *Ber.* **92** 1206 (1959)
96) 第一版食品添加物公定書注解, pp 97 (1961)
97) 角田, 加藤, 工化 **63** 837 (1960)
98) L.S. Silbert, D. Swern, *Anal. Chem.* **30** 385 (1958)
99) D. H. Wheeler, *Oil and Soap* **9** 89 (1932)
100) D.H. Wheeler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **25** 144 (1948)
101) H.F. Weiss, *J. Proc. Roy. Soc. (London)* **A. 147** 332 (1934)
102) F. Strain et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1254 (1950)
103) K. Nozaki, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18** 583 (1946)
104) F.H. Dickey et al., *Ind. Eng. Chem.* **41** 1673 (1949)
105) A.J. Mertin, *Org. analysis.* **4** 18 (1960)
106) S.W. Bukata et al., *Anal. Chem.* **35** 885 (1963)
107) 武上, 藤村, 石井, 工化 **67** 453 (1964)