脂肪族スルホン酸の化学の現状

永山 升三*・森

昭*

Some Aspects in Aliphatic Sulfonate Chemistry.

Masuzo NAGAYAMA* and Akira MORI*

I. はじめに

1. スルホン酸は一般に水に可溶で、その塩類も溶解性が大きい。スルホン酸やその誘導体の多くは界面活性剤工業、染料工業やその他の有機化学工業の合成中間体として非常に重要であり、とくに界面活性剤工業では大量生産の方式も確立されて発展していることは先に述べた¹⁾。

従来芳香族スルホン酸の化学については古くから研究の蓄積がありすぐれた成書も発行されている²⁾。またスルホン化反応一般に関して1965年発行されたGilbertの著書はきわめてすぐれた名著であり、この分野における研究を広く総括している³⁾。芳香族のスルホン酸のわりに脂肪族スルホン酸やその誘導体の克明な研究は決して多くない。この意味において本総説ではGilbertの著書との重複をできるだけさけながら、その後に解明された研究結果について筆者らの研究^{4)~16)}を含めて展望してみた。

2. 筆者らの研究の概略

筆者らは長鎖 α -オレフィンのスルホン化により界面活性剤を製造する研究¹⁶⁾からスタートした。この反応はかなり複雑な挙動をするため、まず反応の分析法を検討し^{12)~14)}、ついで副反応を制御する手段として連続短時間反応に適する流下薄膜型の反応装置を考案し⁴⁾、高収率に界面活性剤としてすぐれた性質を有するオレフィンスルホン酸塩を合成する方法を見出した。そしてそのスルホン化の初期段階において生成する中間体として、1,2 サルトンを経由することを確認し、それが水素化イ

オン移動 (Hydride shift) を伴って閉環し5員, 6員環のサルトンとなり、また脱離反応によりアルケンスルホン酸を生成していくことがわかった⁵⁾。さらにまた、内部に二重結合を有するオレフィンや、2-アルキル分岐のオレフィン (ビニリデン型) の反応についても研究し、オレフィンのスルホン化反応の一般的知見を得ることができた⁶⁾。

この反応で生成するサルトンの反応は興味深いものがあり、活性水素を含む化合物と反応しているいろいろな誘導体に導くことができる。その加水分解反応機構について詳しい研究を行ない、 S_N1 型のプロセスで反応が進み C-O 結合が切断するが強いアルカリ性下や非プロトン性溶媒の存在で S_N2 型の反応も起きることを見出した⁸⁾。

オレフィンスルホン酸をベースとする界面活性剤は生分解性がすぐれており排水処理上有利な特長がある^{15,16)}。ほか安全、衛生の面でも良い特質をもっている¹¹⁾。

II. 一般の脂肪族スルホン酸の合成法

1. 不飽和脂肪族化合物のスルホン化 脂肪族の不飽和化合物に対するスルホン化試薬として遊離の無水硫酸 (SO_3) やそのルイス塩基との錯体¹⁷⁾が使用される。無水硫酸の3つの S-O 結合は等価であるが、Baumgartenによれば多くのメゾメリー構造をもち3つのOの原子は中央のS原子の陽極に対し負に荷電し電子が局在している¹⁸⁾。このように分極された SO_3 は親核的試薬としてアルキル基のI効果により負に分極したオレフィンの末端炭素と反応してスルホン化し双性イオンを生成する。

* ライオン油脂 (株) 研究部 ()

* Research Department, Lion Fat & Oil Co., Ltd. ()

不飽和化合物のスルホン化のし易さは主として立体因子により決定されると考えられる。たとえば 1,1-Diphenyl-2-methyl-1-propene は全くスルホン化されず¹⁹⁾ ポリブチレン (ブチルゴム) は約 25% 程度で止まる²⁰⁾。またテトラフルオロエチレンはスルホン化されるが、テトラクロロエチレンが反応しないのも同様な理由である。

i. α -オレフィンのスルホン化 α -オレフィンのスルホン化反応の場合、反応の中間体である双性イオンはさらに主な反応生成物である不飽和スルホン酸、およびサルトンに変化する^{22), 23)}。この場合 1,2-サルトンの存在については通常直鎖オレフィンから得られていなかったため Bordwell らは SO_3 -ジオキサン錯体によるスルホン化によりジオキサンによって溶媒和されたカルボニウムイオンとの互変状態を考えた²¹⁾。また Pitschel²²⁾, Marquis²³⁾ などはその存在を否定していた。しかしわれわれの研究によれば α -オレフィンの SO_3 -ジオキサン錯体によるスルホン化において、低温ではかなり安定に 1,2-サルトンが存在することを NMR-スペクトル測定により確認し、 SO_3 ガスを用いる連続短時間反応の生成物の中にも存在することを見出した⁹⁾。このようにして生成した 1,2-サルトンは双性イオンを経由して脱離反応によりアルケンスルホン酸を生成するか、水素化イオン移動を伴って同様内部に二重結合を有するアルケンスルホン酸や、5員、6員環の 1,3-, 1,4-サルトン、8員環のジサルトン (4,8-ジアルキル-1,5-ジオキサ-2,6-ジチアシクロオクタン-2,2,6,6-テトラオキシド) に変化する⁹⁾。

4員環の 1,2-サルトンが環のひずみを大きくうけて不安定であることは容易に納得されるが、Truce²⁴⁾ はさらに5員環サルトンがほぼ平面構造なのに対し、6員環のサルトンはシクロヘキサンと類似した Staggered Chair 構造をとり、より安定であると述べている。3-オキシアリカンスルホン酸-(1) を脱水すると 1,3-サルトンの副生成物としてかなりの量の 1,4-サルトンを生成すること²⁵⁾、6-オキシアリカンスルホン酸-(1) から 1,4-サルトンが 50% 以上の収率で生成することが見出されている²⁶⁾。

一方アルケンスルホン酸は Δ^1 不飽和型を含まず多量の Δ^2 型からなりたっていることはその生成機構を考える上で興味がある¹³⁾。

これらの反応は次のように要約される。

界面活性剤として使用する場合は、サルトンは水不溶性のため好ましくないので加水分解により水溶性スルホン酸に変化させる必要がある⁹⁾。酸性下に加水分解すると大部分は脱離反応によりアルケンスルホン酸になる。アルカリ性下ではオキシルスルホン酸塩とアルケンスルホン酸塩を同時に生成する⁸⁾。

表 1 C_{12} 1,3-サルトンの加水分解生成物

加水分解条件			アルケンスルホン酸							オキシルスルホン酸	
温度 (°C)	時間 (分)	アルカリ当量	量 (%)	Δ^1	Δ^2	Δ^3	Δ^4	Δ^5	Δ^6	量 (%)	OH 位置
160	30	NaOH, 2	25	0	31	62	7	0	0	75	3-HOS
160	30	NaOH, 1	35	0	33	58	9	0	0	65	3-HOS
160	30	H_2SO_4 , 1	47	0	32	37	23	7	1	53	3-HOS, 4-HOS
160	30	H_2SO_4 , 27	80	0	—	—	—	—	—	20	

この加水分解反応の機構は中間体として C-O 結合の切断により生成する双性イオンを経由すると考えられる。また Kaiser らが芳香族サルトンの加水分解において見出したと同様、強アルカリ性の下では S 原子を攻撃する $\text{S}_\text{N}2$ 反応も若干起っていることが認められる。直鎖のアルキルスルホン酸エステルが $\text{S}_\text{N}1$ 反応を行なうことと対象的である。両者の H_2^{18}O による加水分解の結果を比較のため表 2 に示した。イオン化能 (Y) を用いると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を求めることができ、1,3-ドデカンサルトンでは $k_1^0 = 8.86 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1}, 25^\circ\text{C})$ であった。また5員環、6員環サルトン、直鎖スルホン酸エステルの加水分解速度比は 37:1:7 であった^{8), 9)}。

表 2 1,3-プロパンサルトンおよびエチルエタンスルホナートの加水分解における C-O 切断と S-O 切断の比

試料	分解条件	1,3-プロパンサルトン 70°C, 2.5 時間 pH>12	エチルエタンスルホナート 80°C, 2 時間 pH>12
C-O 切断		85.6%	100%
S-O 切断		14.4%	0

サルトン加水分解の $B_{AL} 1-E 1$ 機構

$S_N 2$ 機構

$B_{AL} 1-E 1$ 反応での分解では環の歪の反応性への寄与は小さくその差は $4S^*$ 項によるものと思われる。しかし S 攻撃 $S_N 2$ 反応は ^-OH の活動度が高められた状態でおこり環の歪が反応性に寄与する^{8,9)}。

中間体の双性イオンが脱離反応によりアルケンスルホン酸になる場合、その脱離の方向は Saytzeff 則に従い 1,3-サルトンからは 4^3 不飽和のスルホン酸が主生成物になる⁸⁾。

オレフィンをスルホン化、加水分解した工業的オレフィンスルホン酸塩の中に 4^1 アルケンスルホン酸塩が存在するのは、Markgraf の研究結果から推定して、ジサルトンを經由して $E 2$ 反応により生成したものと考えられる⁹⁾。

このような α -オレフィンスルホン酸塩はすぐれた界面活性剤であり、それを用いた洗剤は世界に先がけてライオン油脂により工業化された¹⁵⁾。

長鎖アルキル 1,3-, 1,4-サルトンの混合物をシアンカリ、カセイソーダ、ソジウムメチラートなどと無水状態

図 1 SO_3/α -オレフィンモル比と α -オレフィンの転化率(%)
 a: α -オレフィン, b: モノスルホン酸ナトリウム, c: ジスルホン酸ナトリウム, d: 2-オキシアルカンスルホン酸ナトリウム

で $185 \sim 190^\circ C$ に加熱すると二重結合の位置に分布のあるアルケンスルホン酸が得られる²⁷⁾。この反応は $E 2$ 型の脱離によるのであろう。またオキシアルカンスルホン酸を硫酸と加熱するとアルケンスルホン酸に変化するという報告もあるが、前述の理由から当然の結果である²⁸⁾。

アルケンスルホン酸の二重結合はさらにスルホン化されて、ジスルホン酸やサルトンスルホン酸を生成するのでスルホン化に当り SO_3 が過剰になることは避けなければならない⁴⁾。(図 1 参照)

また SO_3 の過剰ではカルビルサルフェートも副生する²³⁾。

オレフィンが過剰に存在すると二量化オレフィンの 1,4-サルトンが生成することも認められている²³⁾。

したがってオレフィンのスルホン化では回分式反応法は収率を低下し好ましくなく、連続反応法が適している⁴⁾。

α -オレフィンの SO_3 によるスルホン化反応速度については芳香族のその場合のように詳しい研究がされていないが、ベンゼン核に対する反応よりかなり早いと推定され、アルキル置換されたベンゼンと α -オレフィンを混合してスルホン化すると後者が選択的にスルホン化を受ける⁴⁾。(K₂ 値は $75^\circ C$ で大体 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec.}$)

このスルホン化の反応熱は 50 kcal/mol 程度であり細心の注意と最適な反応装置の考案が必要である。

エチレンのスルホン化では、興味ある誘導体が得られる。エチレンと SO_3 はガス-ガス反応で連続的に行なうとエチレン- SO_3 のポリマーが得られる²⁹⁾。このものはいろいろな活性水素をもった化合物と反応してエタンスルホン酸の誘導体をあたえる。

ii. 内部に二重結合を有する直鎖オレフィンのスルホン化 内部に二重結合を有する直鎖オレフィンを SO_3 でスルホン化する場合も、その結果は α -オレフィンのスルホン化と基本的には同様であることが予想される。そして β -サルTONとその双性イオンが初期生成物でありそれがさらに変化して γ -, δ -サルTON, ジサルTON, アルケンスルホン酸を生成する。この場合の β -サルTONは α -オレフィンよりの場合に比較して4員環ではあるが幾分安定である⁹⁾。その理由は、スルホン基のついた炭素にアルキル置換基があるための効果と説明される^{30, 31)}。

この影響は加水分解反応時でも脱離反応を起こしにくくしているためオキシスルホン酸の生成量が多くなり、それに対しアルケンスルホン酸の生成比が減少する。たとえば α -オレフィンよりアルケンスルホン酸:オキシスルホン酸がほぼ 1:1 で生成する条件でスルホン化、加水分解反応をアルケン-(2) に対して行なうとオキシスルホン酸の生成量は 65~85% に達する⁹⁾。

iii. ビニリデン型オレフィンのスルホン化 ビニリデン型の二重結合を有するオレフィンと SO_3 の反応では、スルホン化によって生じる双生イオンは三級炭素のカルボニウムイオンを含むため安定である。 SO_3 -ジオキサン錯体、あるいは低温で SO_3 によって反応を行なうと普通のオレフィンと異なりアルケンスルホン酸のみを生成する。その理由は主に立体因子が関与していると思われる。すなわち d^1 の場合アルキル基と SO_3H は互にシスとなり d^2 の場合他方のアルキル基との間でシスの関係にあるが、アルキル基の立体障害の方が SO_3H の立体障害より小さいことが考えられ、また二重結合が d^2 に集中し α -オレフィンの場合と比較して内部に移行する傾向が少ないのは三級カルボニウムイオンの安定性が大きいことによる。

表 3 2-メチルウンデセン-(1) のスルホン化物

アルケンスルホン酸					石油エーテル抽出物
生成%	d^1	d^{2*}	$d^{2/**}$	d^3	
95.7	2.1	84.8	11.8	0.3	サルTON生成なし, 未反応オレフィンのみ

* $\text{RCH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

** $\text{RCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}-$

未反応オレフィンは直鎖状のオレフィンに比べて重合する傾向が認められる。また SO_3 により比較的高温で反応するとスルホン化に先立ち二重結合が移動した後に反応するので末端炭素にスルホン基が結合しなくなる⁹⁾。

分岐オレフィンでの特異な例ではあるがサルTON環を形成する場合水素化イオン移動の代りに $^{\ominus}\text{CH}_3$ による異性化(アニオトロピー) も起こり得る³²⁾。

イソブチレンの SO_3 -ジオキサン錯体によるスルホン化ではメタリルスルホン酸を与える。 SO_3 過剰で長時間反応の場合はジスルホン酸を、イソブチレン過剰で低温(50°C 以下)の場合はジイソブチレンサルTONが主生成物となり、遊離 SO_3 との反応はイソブチレンポリマーが主生成物である³⁴⁾。

N,N-ジアルキルアミドあるいはN-アルキルラクタムと SO_3 の錯体を用いるとメタリルスルホン酸が高収率で得られる³³⁾。このものはアクリル繊維の改質剤やその他のポリマーの中間体としての用途が期待できる。

r 位枝分れのオレフィンからは5員環のサルTONがかなりの収率で得られる(表4)。これはカルボニウムイオンの安定性から考えて納得できよう。

表 4 r -分岐オレフィンのスルホン化物

化 合 物	サルTON収率(%)
3-メチル-1-ブテン	53
3,3-ジメチル-1-ブテン	71
2,3,3-トリメチル-1-ブテン	76
3,3-ジメチル-2-フェニル-1-ブテン	73
4-メチル-2-ペンテン	82
4,4-ジメチル-2-ペンテン	51

iv. 特殊な不飽和化合物のスルホン化 この場合興味のあるのは、反応性基をそのまま保存したスルホン酸が合成される例である。

不飽和アルデヒド³⁴⁾

ジエン³⁵⁾

ブタジエン、イソプレンのような共役二重結合を有する化合物も反応するがその生成物はスルホン化剤の種類

によって異なる。

表 5 ジエンのスルホン化

化 合 物	試 薬	生 成 物
ブタジエン	SO ₃ ・ピリジン	ジエンスルホン酸-(1)
ヘキサクロル ブタジエン	SO ₃	反応せず
2-メチルブタ ジエン	SO ₃ ・ピリジン	ジエンスルホン酸-(1)
2,3-ジメチル ブタジエン	SO ₃ ・ピリジン	ジエンスルホン酸-(1)
	SO ₃ ・ジオキサン	2,3-ジメチル-4-オキシ 2-ブテンスルホン酸-(1)

すなわちコンプレックス化剤の誘電率が大きい時 (ピリジン $\epsilon=13.3$, 25°C) には中間体の双性イオンにより強く結合し, 反応は高温で行なっているので脱離が優先し 1,3-ジエンスルホン酸-(1) ができると思われる。一方 ϵ の小さいジオキサン ($\epsilon=2.209$, 25°C) はアリル型のサルTONを作るため加水分解によってオキシスルホン酸を与える。またこの場合反応温度が低いこともサルTON生成に良い条件になる。

1,3-ブタジエンがピリジン錯体と反応し 4^1 不飽和結合を生成するのに対しシクロペンタジエンは 4^2 をあたえる。これは後者のメチレン水素の反応性が大きいためとか, リング内での2重結合の移動性が大きいためといわれている³⁵⁾。

ビニルエーテル, ビニルエステル³⁶⁾

この場合には結合が開裂してアルデヒドスルホン酸を生成する。

アセチレン³⁶⁾

アセチレンからの生成物も同様アセトアルデヒドジスルホン酸を与える。

アセトアルデヒドモノおよびジスルホン酸はスルホン基導入の中間物として役立つ³⁷⁾。

フッ素化合物

フッ素置換により前にものべたように4員環サルTON

は安定化する。表 6 に一連のフッ素化エチレン化合物よりの β -サルTONの収率を示した。立体的に安定と考えられる物質からのみ得られている。

表 6 フッ素化エチレン類よりの β -サルTON

化 合 物	収 率 (%)
F ₂ C : CF ₂	100
F ₂ C : CFCl	86
F ₂ C : CCl ₂	56
F ₂ C : CFH	60
F ₂ C : CH ₂	0
ClFC : CFCI	80
F ₂ C : CFCF ₃	85
F ₂ C : CFC ₂ H ₃	良好
F ₂ C : CF(CF ₃) ₂ H	良好
F ₂ C : CFCF ₂ CFCl ₂	73
F ₂ C : CF(CF ₂ CClF) _x CF ₂ Cl X=1~4	72~82
F ₃ CCCl : CCICF ₃	60

2. カルボン酸, カルボニル基をもつ化合物のスルホン化

i. 脂肪族カルボン酸のスルホン化 SO₃ を脂肪酸やそのエステル, アミドと反応させると α 位の炭素がスルホン化されて α -スルホカルボン酸とその誘導体が生成する。この反応の機構はアシルサルフェートを経由して, 加熱により転移反応が起こり α -スルホン酸になる。この転移が律速段階である³⁸⁾。

この反応は古くから知られており低級脂肪酸から高級脂肪酸に至るまで同様に反応する^{39,40)}。

スルホン化試薬としては SO₃ や SO₃・ジオキサン錯体が適している。クロルスルホン酸は反応が高温で進行するので着色がさけられず, SO₃・ピリジン, クロルスルホン酸・尿素錯体ではスルホン化が起らない。置換基に不飽和結合があると同時に攻撃を受ける。オレイン酸を

SO₃ により低温で反応すると 54% 不飽和スルホカルボン酸と 46% のオキシスルホカルボン酸混合物を与える⁴¹⁾。

モノクロル酢酸も SO₃ でスルホン化されてモノクロルスルホ酢酸を与える⁴²⁾。

ii. 脂肪族アルデヒド、ケトンのスルホン化 アルデヒド、ケトンも SO₃ や SO₃ のジオキサンまたはピリジンとの錯体によりスルホン化される。

アセトンは発煙硫酸でスルホン化されジスルホン酸が得られる⁴³⁾。

アセトアルデモドではジスルホン酸とモノスルホン酸の混合物になる。

β-ジケトンもスルホン化されて次の化合物が得られている⁴⁴⁾。

環状カルボン酸エステルであるラクトンの反応は興味深い^{45, 46)}。γ-ブチロラクトンをクロロホルム中で SO₃ と 0°C で反応させるとカルボニル基の隣接炭素がスルホン化されてモノスルホン酸を、100°C ではジスルホン酸を与える。

脂肪族ニトリルも SO₃ で反応し α-スルホニトリルが得られる⁴⁷⁾。

3. スルホクロル化、スルホキシ化反応 反応性の官能基を有しない飽和脂肪族化合物は SO₃ との反応で無水亜硫酸 (SO₂) の生成を伴って脱水素、酸化反応をもおこす。そしてスルホン酸のほかスルホン酸エステルやスルホン、サルトンなどに伴って水酸化物、カルボニル化合物、カルボン酸なども副生する。

このような飽和脂肪族化合物にスルホン基を導入するには SO₂ によるスルホクロル化、スルホキシ化反応による方法が有利である。

i. スルホクロル化反応 1936 年 Reed は SO₂ と塩素を放射線、紫外線や無声放電の下に脂肪族炭化水素と反応させ-SO₂Cl 基を導入する反応を見出した⁴⁸⁾。

生成するスルホクロリドをアルカリ溶液で加水分解すると容易にアルキルスルホン酸塩になる。第2次大戦中に I.G. 社は Mepasin (Fisher-Tropsh 合成による C₁₅₋₁₆ パラフィン) を用いて大量にスルホクロリド (Mersol) を製造していた。

スルホクロル化反応は塩素原子が担体となるラジカル機構をとって反応すると考えられる⁴⁹⁾。

同時に競争反応として直接塩素化もおきる。

停止反応

しかし Schneider は炭化水素のラジカル発生による開始機構を提出している⁵⁰⁾。3000 Å 以上の波長の光照射における開始剤および連鎖移動剤は塩素原子であることが認められている⁵¹⁾。

n-ドデカンの場合反応熱は次の通り⁵²⁾で (RSO₂Cl 液 → RCl 液 + SO₂ ガス)

クロル化	-35.4 ± 0.5 (kcal/mol)
スルホクロル化	-39.0 ± 0.5
脱スルホン化	+3.6

また	活性化エネルギー	温度係数
スルホクロル化	6 kcal/mol	1.4
直接クロル化	7.5~9 kcal/mol	1.5~1.6

したがってスルホクロリドとクロリドの生成比率は、11.5~40°C の間では反応温度にあまり影響されないが、それ以上の温度ではしだいに直接クロル化反応が起り易くなる⁵³⁾。n-ドデカンにおける二級炭素に結合した水素対一級炭素に結合した水素の反応速度比は 3.25 : 1 で、したがってスルホン化物の異性体比率は第一スルホン化物 8.5% に対し第二スルホン化物 91.5% になる⁵²⁾。長鎖の炭化水素での各メチレンのスルホン化はほぼ同等に発生し、スルホクロル基位置が分布する⁵⁴⁾。

またジスルホクロル化反応もおきる。ヘキサンスルホクロリド-(1) をスルホクロル化した場合、第二の置換は立体障害のため三番目の炭素まで強力に遮蔽され gem または vic-ジスルホニルクロリドは生じない。第四番目以降は Static rule にしたがって付加する。このためジ置換体の生成速度は先に入っている置換基による立体障害を受けないものとして計算した値よりも少ない^{54, 55)}。

また三級炭素にはクロル化反応は起きてもスルホクロル化はおきない。これも立体障害によるものとして説明される⁵⁷⁾。

r 線照射による反応ではスルホクロル化物は Radio-

lysis により分解生成物を生じる⁵⁸⁾。

ソビエトにおいてパラフィンのスルホクロル化による洗剤の製造を放射線の利用により実施して、G 値が 10^6 という非常に高い結果を Osipov が報告している⁵⁹⁾。

この工業化での難点はクロル化、ジスルホクロル化の副反応による品質の劣化で、高反応率を得ようとすると一層それらがおこり易くなるので、實際上 30% 転換に止めて運転しているというが、品質にはかなり問題があるろう。

1-クロルブタンをスルホクロル化すると、60% 1-クロルブタンスルホクロリド、20% ジクロルブタンとなる。この 1-クロルブタンスルホクロリドは、2-スルホクロル 50%, 3-スルホクロル 35%, 4-スルホクロル 15% の混合物である。このものを加水分解後、脱塩化水素すると α および β ブタンサルトンの混合物が得られる⁶⁰⁾。

同様に 1-クロルプロパンからプロパンサルトンが合成できる⁶¹⁾。しかしクロルエタンからクロルエタンスルホン酸を合成するのは困難で、ジクロルエタンのみが生成する⁶⁰⁾。

アミノアルカンのスルホクロル化の例は、1-アミノペンタン、1-アミノブタン、1-アミノプロパンを四塩化炭素溶液中で塩化水素を飽和後、スルホクロル化して加水分解するとアミノスルホン酸が得られる⁶²⁾。

その他パーオキシド⁶⁴⁾、飽和カルボン酸⁶⁵⁾、カルボン酸クロリド⁶⁶⁾のスルホクロル化反応も同様に進行する。

ポリマーへの応用

とくにポリオレフィン類（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン）を四塩化炭素サスペンションや無溶媒下に反応する方法が行なわれている。ポリエチレンでは γ 線の下で四塩化炭素溶媒下に実施した例⁶⁷⁾や低圧法ポリエチレンを流動床、室温で ^{60}Co 照射で G 値 10^{4-6} で反応し得られた結果⁶⁸⁾が報告されている。ポリエチレンの加硫促進を意図したものが多い⁶⁹⁾。

ii. スルホクロリドの加水分解 脂肪酸スルホン酸ハライドの加水分解をアセトン-水、ジオキサン-水の系で水の濃度をいろいろ変えてみた結果 表 7 の値が得られている。反応は単純な $\text{S}_\text{N}2$ 型で進んでいないことはこの値の置換効果を見れば明らかである。水の割合が比較的低いときと高いときでは置換基の反応に及ぼす影響

が水の割合により逆転している。これは反応が水の割合により (a), (b) のように異なった遷移状態を経て進行しているからとされている。

表 7 脂肪酸スルホン酸ハライドの加水分解速度定数 (298.14°K)

化 合 物	ジオキサン中 $k(\text{min}^{-1}) \times 10^4$		アセトン中 $k(\text{min}^{-1}) \times 10^4$	
	水のモル分率 0.205	水のモル分率 0.978	水のモル分率 0.205	水のモル分率 0.978
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	0.326	128	0.926	116
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	* 0.276 (8.34)	182	0.796	175
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Br}$	*(64.4)	519	—	—
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{Cl}$	0.449	603	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	0.662	163	—	—
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	0.620	100	—	—

* () 内は水のモル分率が 0.535 の場合

すなわち、水の濃度が比較的低いときは反応は (a) のような遷移状態を経て進行し、結合形成が結合開裂より重要な寄与をする、その場合置換基の効果はイオウへの求核攻撃を受けやすいようにする。すなわち電子吸引性のアルキル置換基が反応を促進する⁷⁰⁾。一方水の濃度が増してその透電定数が増加するにしたがってしだいに (b) のような構造が反応の遷移状態に重要な寄与をなすようになって考えている。重水中では、普通の水の場合に比較して 36% 反応がおそくなること⁷¹⁾からも (b) の遷移状態で水素結合により Cl を引き抜く段階が律速に関与しているようであり、結合形成より結合の開裂の段階が重要になってくる。そしてこの場合反応に及ぼす置換基の効果は前の場合と逆になる。

このため一般の加水分解速度はアルキル鎖長の増加と共に急激に低下するが、鎖長がある程度長くなれば低下の割合はしだいに緩かになり、ついには一定の値に近づく。この速度に及ぼす鎖長の影響は活性化エネルギーによりあまり影響しない。この事はアルキル基の立体障害が原因であることを示している⁷²⁾。

加水分解速度はアルキル鎖中のスルホクロル基位置によっても異なる。ジオキサン-水系での結果を 表 8 に示す⁷³⁾。

この差を利用して混合スルホクロリドを部分加水分解すると第一スルホン酸が高含有のものとなる。工業的なスルホクロリドのケン化は必要量の 35~45% 過剰の炭

表 8 スルホクロリド基位置と加水分解速度比

ドデシルスルホクロリド	加水分解速度
$C_{12}H_{25}SO_2Cl$	10
$C_{10}H_{21}CHCH_3$ SO_2Cl	1
$C_8H_{17}CHCH_2CH_2CH_3$ SO_2Cl	0.77
$C_7H_{15}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ SO_2Cl	0.77

酸ソーダを用いて 95~97°C で行なうのが良い⁷⁴⁾。

iii. スルホキシ化反応 I.G. 社において脂肪族飽和炭化水素の直接スルホン化の方法としてスルホキシデーション反応が開発された。このプロセスにより得られるスルホン化物は、Reed 反応によるものと本質的に同じであり、それと比較して収率の向上、加水分解の省略により動力費の低下、プラントが簡略化され装置の保持も容易であるなどの利点がある⁷⁵⁾。

開始剤としては放射線、オゾン、酸無水物、ケトンあるいはこの反応の中間体として生じるスルホ過酸などが用いられる。光を開始剤に用いた反応の機構についてはスルホ過酸を経て進む連鎖反応として説明されている⁷⁶⁾。その初期過程は (i) SO_2 が 2,900 Å 付近の光を吸収して励起し、その励起 SO_2 による炭化水素の水素引き抜きによりアルキルラジカルが生成する機構

または (ii) 炭化水素との衝突によって励起エネルギーを基質炭化水素に移し、ついで C-H 結合がラジカル開裂してアルキルラジカルを生成する機構が考えられる。

2,900 Å の光による SO_2 の励起エネルギーは約 99 kcal/mol であり C-H 結合の解離エネルギーは 94~102 kcal/mol である。2,000 Å 以下の短波長になると 14₂ kcal/mol 以上の結合エネルギーをもつ結合でも分解することができる。しかしこの領域の波長を用いた反応例は見当らない。スルホ過酸を経る連鎖反応機構は次のようにならわされる。

スルホ過酸 (RSO_3OH) は不安定な中間体であり分解して

したがってスルホン酸の生成には誘導期間があるが、スルホ過酸の生成にはそれがない⁷⁷⁾。このように連鎖開始ラジカルから新たに2つのラジカルを生成する連鎖がスルホキシ化反応の特長であり、停止反応と連鎖開始反応のバランスが反応の進み具合を決定する。

スルホ過酸がある濃度以上に蓄積されると二次的な反応が発生する。たとえばシクロヘキサンの場合^{78,79)}

生成した Cyclohexanediol-(1,2)-monocyclohexane sulfonate はさらに次の2つの反応をする。

スルホキシ化反応中に過剰のスルホ過酸の蓄積を防ぐために光スルホキシ化の場合水を共存させる方法が用いられる。この方法は洗剤の製造を目的として Hoechst 社で Light-Water 法と称して工業化された⁸⁰⁾。

水によりスルホ過酸はただちにスルホン酸に分解し安定化し、同時に水抽出によりスルホン酸を未反応パラフィンと分離し、パラフィンをリサイクルして使用する方法を採用し比較的品质の良いスルホナートを得ている。

この方法はラジカル生成の連鎖を停止し量子収率が低くなるが、スルホ過酸は前述の副反応のほか着色原因にもなり、その上低反応率のうち、スルホン酸を回収することはジスルホン化反応の機会を防止するのにも役立つ⁸¹⁾。

しかし一方 Asinger はスルホン酸のとけている水相は SO_2 がより溶け易いためよほど低い転換率のうちにスルホン酸回収を行なわないと、水相に溶けたスルホン酸がさらにスルホン化されてジスルホン酸になり易いと指摘している。この改良には無水酢酸を併用することによりスルホ過酸の害をなくし、かつ反応率向上に役立つ

と主張した。またクロル系溶媒の併用も同様の効果がある⁸²⁾。

転換率とモノ、ジスルホン酸の生成比率を 図 2 に示した。転換率を上げると急速にジスルホン化がおきて好ましくない結果となる。

⁶⁰Co による γ 線を開始剤とするパラフィンのスルホン化方法は Esso 社で研究された。この方法では水を添加しないで γ 線照射後、後反応器において反応を持続させている¹⁾。連鎖反応を長く保たせるためには、パラフィン中の不純物とくに芳香族炭化水素を 5ppm 以下にする必要がある。

図 2 C₁₃~C₁₇ パラフィンのスルホキシデーションにおける転換率とアルキルモノスルホン酸/ジスルホン酸比の関係

開始剤として紫外線、放射線のいずれの使用が有利かが論議の対象になっている。Rösinger は放射線を用いて Hoechst 社と同様な水添加プロセスの適用を報告している。この場合の G 値を 表 9 に示す⁸⁴⁾。

紫外線による運転成果⁸⁵⁾ よりその量子収率は 10~15 であり G 値として比較推算⁸¹⁾ して見ると 400 程度となり紫外線の方が有利となる。Rösinger によれば放射線の使用はかなり大型の 5×10^6 Ci 線源を使わないかぎり不利であるとした。

表 9 種々の線量率における G 値

線量率 (rad/hr)	G 値 (スルホン酸)
1.0×10^4	0
6.0×10^4	190 ± 40
2.5×10^5	270 ± 40
3.0×10^5	250 ± 30

脂肪族炭化水素の構造と反応性については、一級炭素の水素よりも二級炭素の水素に反応し易いことはスルホクロル化と同様である⁸⁵⁾。(表 10)

表 10 プロパン、ブタン、イソブタンのスルホキシ化
(17°C, 四塩化炭素溶媒, 700W, UV ランプ使用)

原 料	アルカンスルホン酸%			相 対 反 応 性		
	一級	二級	三級	H _{prim.}	H _{sec.}	H _{tert.}
プロパン	13.0	87.0	—	1	:	20
ブタン	4.7	95.3	—	1	:	30
イソブタン	6.3	—	93.7	1	:	130

しかしあまりアルキル鎖の分岐度が大きいと立体障害により全体の反応性は悪くなる⁸⁵⁾。(表 11)

表 11 ペンタン, 2,3-ジメチルブタン, 2,2-ジメチルブタンのスルホキシ化
(17°C, 700W, UV ランプ使用)

原 料	収量 g/hr	アルカンスルホン酸%			相 対 反 応 性		
		一級	二級 (2)	三級 (3)	H _{prim.}	H _{sec.}	H _{tert.}
ペンタン	19	2.5	6.0	31.5	—	1	: 39
2,3-ジメチル ブタン	11	5.7	—	—	94.3	1	: 100
2,2-ジメチル ブタン	8	17.9*	—	82.1	—	1	: 28

* 2,2-ジメチル-ブタンスルホン酸-(1) 12.1%

2,2-ジメチルブタンスルホン酸-(4) 5.8%

n-ヘキサンと 2,3-ジメチルブタンを比較すると、後者はそれ自体反応性が低くスルホキシ化の阻害物質として作用する(表 12)ことは三級炭素がパーオキシ化され易いため、または三級炭素ラジカルの安定性が良すぎるためと考えられている。同様にオレフィンの阻害効果はオレフィンからのラジカルが安定なアリールラジカルを生ずるためであると説明される。鎖長と反応性の関係は表 13 の如くである⁸⁶⁾。

表 12 γ 線スルホキシ化に対する阻害効果

化 合 物	G 値
n-ヘキサン	4880
n-ヘキサン+10% 2,3-ジメチルブタン	53.5
n-ヘキサン+10% ヘキセン-(1)	31.6
n-ヘキサン+2,2-ジメチルブタン	5560

表 13 パラフィン鎖長と γ 線スルホキシ化反応

化 合 物	G 値
n-ヘキサン	4880
n-ヘプタン	3780
n-オクタン	5630
n-ノナン	2920
n-ヘキサデカン	1260
シクロヘキサン	6530

また一級、二級の水素の相対反応速度は反応系の溶媒(表 14)、反応温度(表 15)などの外部因子によっても影響を受ける⁸⁵⁾。

表 14 プロパンのスルホキシ化反応に対する溶媒の影響
(17°C, 700W, UV ランプ)

溶 媒	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
相対反応比 H _{prim.} : H _{sec.}	1 : 20	1 : 12	1 : 10

表 15 プロパンの四塩化炭素溶媒下反応における温度の影響
(17°C, 700W, UV ランプ)

温 度 °C	17	25	40	55	67
相対反応比 H _{prim.} : H _{sec.}	1 : 20	1 : 18	1 : 15	1 : 8	1 : 2

スルホキシ化反応の促進剤としては硝酸、酸化窒素、亜酸化窒素の添加⁸⁷⁾ハロゲンオキシド、オキシハロゲン酸の塩⁸⁸⁾がある。SO₂の酸素に対する比は量論より SO₂過剰が有利に反応する。

4. スルフィテーション

i. 不飽和化合物のスルフィテーション

オレフィン

オレフィンの重亜硫酸塩によるスルホン化反応はすでに 1930 年代 Kharasch, May によってとり上げられ、フリーラジカルを中間体として連鎖的に進行する⁸⁹⁾。

この反応は酸性側において Sulfonate-Sulfite を生ずる。

この反応は (1) 反応開始に酸化剤が必要、(2) α-オレフィンに対し反マルコウニコフ付加によりアルカンスルホン酸塩-(1) を生成、(3) ラジカル阻害剤に感じ易い、ことが認められている。

開始にオレフィンを曝気して、過酸化物を一部生成してから反応する方法⁹⁰⁾や硝酸塩の添加の下に酸素を吹き込む方法⁹¹⁾、金属化合物を共存させる方法⁹¹⁾がある。硝酸塩による作用機構は次のように考えられている。

硝酸塩の存在はラジカル・イオンの生成に役立ち反応を開始する。オレフィン 1 mol に硝酸カリウム 0.2 mol の添加が適している。無機過氧化物^{92, 93)}有機過氧化物^{94 ~ 97)}も用いられる。光、とくに紫外線を開始剤とする研究は Phillips Petroleum Co., によって行なわれた^{96, 97)}。この際光増感剤としてケトン、芳香族化合物が有効で、とくに溶剤の中 20% を 2-ブタノンに置換した場合 95.6% の転換率を得ている。

オレフィンが α-オレフィンのみであれば反応は最適で、オクテン-(1) にオクテン-(2) を添加すると反応率は低下し、また 2-エチルヘキセン-(1) を混合すると同じ傾向が認められる。(図 3, 4)

図 3 オレフィン異性体混入率と反応収率

図 4 分枝オレフィン混合物の反応率

アルキン類も同様な反応をするが、この際酸素の共存

が必要である¹⁰²⁾。

アリルアルコール⁹⁸⁾, メタクリルアルコール⁹⁹⁾, クロチルアルコール¹⁰⁰⁾, アリルカルビノール¹⁰¹⁾, 3-オキシ-1-ノナデセン¹⁰²⁾ もスルフィテーションによりオキシスルホン酸塩になる。

複素共役二重結合化合物

二重結合に共役系のカルボニル基, シアノ基, ニトロ基, カルボキシル基などを有する化合物は単純なイオン反応による亜硫酸イオンの付加によって反応する¹⁰³⁾。

この反応は亜硫酸イオンの濃度によって律速されるが, 2つの反応のどちらが優先されるかは反応条件, 反応対象によって一定でなく定説も出されていない。

カルボン酸での場合の反応は最も容易で, アクリル酸, イタコン酸, アコニット酸, マレイン酸やそのエステルの反応は界面活性剤製造で工業化されている。

エチレンスルホン酸, ビニルスルフィド, スルホキシド, スルホンも亜硫酸塩と反応する¹⁰⁴⁾。

ii. ハロゲン化物 アルキルハライドの亜硫酸塩による付加は Strecker 反応として古くから有名である。この反応は水系で加水分解反応を伴うことがあり注意を要する。たとえば 1,2-Dibromo-2-methyl propane の反応でオキシスルホン酸を生成する。

2-ブromo-1-プロパノールや 2-クロル-1-プロパノールは反応過程にエポキシ化合物を経由して末端炭素がスルホン化される¹⁰⁵⁾。

オキシラン, チイラン, アジリジン化合物も同様に反応しスルホン酸塩が得られる。

スルフィテーションの反応は一般に短鎖のものの反応は速いが, 鎖長が長くなるとおそくなり収量も低下する。

5. 脱スルホン化反応 脂肪族のスルホン酸の脱スルホン化反応の研究は少ない。アルカリ溶融による反応

は芳香族化合物のそれと異なり E2 型の分解反応を引き起こすことが知られている¹⁰⁶⁾。

したがって実用にされた例もない。

中西氏らはいろいろな異性体のブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応でその生成物をしらべ, その初期生成物はほとんどブテン-1 であるが, 長時間反応すると二重結合の移動があることを認め, 元来この脱離は Hoffmann 則にしたがうとした¹⁰⁷⁾。

III. サルトンとその反応

サルトンに関しては I 項の 1, i. においてとくに加水分解反応を中心にのべた。一方とくに短鎖のサルトンは, 多くの求核性試薬と反応してスルホアルキル化反応をする。

サルトンの合成法は一般にオキシスルホン酸の脱水, ハロゲン化スルホン酸の脱塩化水素で作られ Mustafa¹¹⁰⁾の詳細な総説もある。

工業的にも有利に使用できるのはプロパン-, ブタン-サルトンで, 最も有用な合成法は次の方法であろう。

プロパンサルトンを骨格として他の官能基を有するものとして

エピクロルヒドリンよりのサルトンの合成¹⁰⁸⁾

プロパギルアルコールより二重結合のあるサルトンの合成¹⁰⁹⁾

これらはいずれも反応性の置換基を有する応用的なものとして興味がある。

サルトンの利用についてはいろいろあるが, 最近目立った応用例はポリマーへのスルホン基導入を目的としたもので, たとえばポリビニルアルコールを DMSO 溶媒

を得る¹¹¹⁾。アクリル酸、イタコン酸とプロパンサルトンを反応させ 3-スルホプロピルアクリレート、ジ-3-スルホプロピルイタコナートを作成しアクリレートとの共重合を行なう¹¹²⁾。

次のようなベタイン型のポリマー原料もある¹¹³⁾。帯電防止剤原料となる。

メタアクリル酸ソーダ (65%) とメタアクリル酸エステル (35%) の共重合体にプロパンサルトンを反応させると 99% 収率で付加体が得られる¹¹⁴⁾。ポリエチレンポリイミンとプロパンサルトンの反応によるスルホプロピル内部塩の合成¹¹⁵⁾もある。イオン交換樹脂、帯電防止剤や界面活性剤としてこれらの高分子化合物は注目される。

先に述べた α -オレフィンのスルホン化によって、一部生成するサルテンは分別^{116,117)}や収率向上の方法が試みられている^{116~118)}。このサルテンを水以外の求核的試薬と反応させて、新たな長鎖アルキルスルホン酸塩誘導体を合成する試みがなされている¹¹⁹⁾。アミンの誘導体はキレート効果をもった界面活性剤になる¹²⁰⁾。

IV. 硫酸エステル

1. オレフィンよりの合成 オレフィンは硫酸により硫酸エステル化される。この場合は前述の SO_3 との反応の場合と異なり、内部の炭素に対して反応する¹⁷⁾。

硫酸の濃度は反応率に著しく影響する。長鎖の α -オレフィンはペンタン或はヘキサン中で低温で反応させると 図 5 に示す比率でモノおよびジエステルを生成する。

一般に炭素鎖長が増すと硫酸エステル化がしにくくなる。

0°C で 96% 硫酸を用いた場合の収率は 80% で、90% に上げるには -15°C で 98% 硫酸が必要である。

反応中二重結合の位置異性化がおきる。

2. アルコールの硫酸エステル化 最も一般的な硫酸エステルの合成法で広く利用されている。硫酸化試薬としてはクロルスルホン酸、 SO_3 が最も良く用いられ硫

図 5 0°C における 96% H_2SO_4 によるドデセンの硫酸化

酸、発煙硫酸、 SO_3 錯体、スルファミン酸のほかスルホキシ化反応も応用できる⁹⁾。

第二アルコールは第一アルコールに比較して反応しにくい溶剤を使用し低温で反応すれば良い。注意を要することはすべての硫酸エステルは酸性で放置すると着色やエステル結合の切断がおきる¹²⁹⁾。すみやかに生成物を中和することが必要である。

硫酸エステル化が困難なものについては硫酸と共に Dicyclohexyl carbodiimide を使用すると高反応収率で反応でき、アルコール、フェノールメルカプタンアミン、オキシム、ステロールなどの反応に利用できる。その反応機構は次のように考えられている¹²¹⁾。

酸素の代りにイオウが入ったS-アルキルの塩は Bunte-塩と呼ばれる。この合成はハロゲン化アルキルとチオ硫酸ソーダの反応によって作られるが、アルキルメルカプタンと SO_3 錯体との極く低温での反応でも合成できる。エポキシドとチオ硫酸ソーダの反応でオキシアルキ

ルチオサルフェートが合成できる¹²²⁾。

アミノ基を有する化合物では塩酸塩とした後、硫酸エステル化試薬と反応するのが良い¹²³⁾。

V. シラン含有スルホナート

シランを含有する化合物についてはかなり研究がありそれに親水基を導入する方法も研究されている。これらの方法はビニルシランへの亜硫酸塩の付加、クロルシラン基への SO_3 の挿入反応、シラノールの硫酸エステル化反応がある。

ビニルシランのスルフィテーション¹²⁴⁾

クロルシランに SO_3 を反応させると挿入反応を起す。この場合クロルスホン酸でも同様に反応する¹²⁵⁾。

なおヘキサメチルジシロキサンにクロルスルホン酸を反応すると、トリメチルクロロシランが中間体として生じこのサルフェートとなる¹²⁶⁾。

テトラメチルシランを照射下にアミンを触媒にして SO_2 と塩素によりスルホクロル化するとメチル基が反応して $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ が得られる¹²⁷⁾。

通常のエステルでもおきる反応であるがシラン化合物でもエステル結合の切断を伴って硫酸エステル化する¹²⁷⁾。

VI. おわりに

スルホン酸は硝酸、塩酸のそれに匹敵するほどの強い酸である。そしてその塩は水溶性もすぐれ有機化合物に独得の性質を付与できる。その研究はかなり古くからなされているが、おもに芳香族を中心としたもので、脂肪族のスルホン酸についての克明な研究は決して多くない。それは激しい反応のため基礎的な解明が必要でありながら、その手段がむづかしいためであった。しかしわれわれが行なったオレフィンのスルホン化における方法のように副反応を制御し短時間で反応物を取り出す方法も見出されているし、速い反応速度や中間体を測定する手段も解決されつつある。とくに界面活性剤の製造を中心に大規模なユニットプロセスとして工学的にも進歩しつつあるし、脂肪族原料も石油化学の進展とともに新しい材料が工業的にも提供されており、今後もより大きく

発展していくことを期待したい。文献調査の一部に協力を得た谷口勝美君に感謝する。

(昭和46年4月7日受理)

文 献

- 1) 森, 永山, 油化学 **19** 458 (1970)
- 2) H. Cerfontain, "Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation" (1968) Interscience Publishers Inc.
- 3) E.E. Gilbert, "Sulfonation and Related Reactions" (1965); Interscience Publishers Inc.
- 4) 永山, 岡田, 富山, 森, 工化 **72** 2248 (1969)
- 5) 森, 永山, 青木, 谷口, 工化 **74** 706 (1971)
- 6) 森, 永山, 谷口, 青木, 工化 **74** 710 (1971)
- 7) 森, 永山, 岡田, 油化学 **20** 234 (1971)
- 8) 森, 永山, 万代, 工化 **74** 715 (1971)
- 9) A. Mori, M. Nagayama, H. Mandai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 1669 (1971)
- 10) A. Mori, M. Nagayama, *Tenside* 投稿中
- 11) 大場, 森, 富山, 油化学 **17** 517, 628 (1968)
- 12) 永井, 橋本, 森, 山根, 工化 **73** 1968 (1970)
- 13) 永井, 玉井, 橋本, 山根, 森, 工化 **74** 32 (1971)
- 14) T. Nagai, S. Hashimoto, I. Yamane, A. Mori, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **47** 505 (1970)
- 15) S. Tomiyama, M. Takao, A. Mori, H. Sekiguchi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **46** 208 (1969)
- 16) 山根, 永山, 柏, 桑村, 安藤, 森, 工化 **73** 723 (1970)
- 17) J.R. Livingston Jr., R. Drogin, R.J. Kelly, *Ind. Eng. Chem. (Product & Research Development)* **4** 28 (1965)
- 18) P. Baumgarten, *Z. Angew. Chem.* **55** 115 (1942)
- 19) F.G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 5367 (1956)
- 20) Allied Chemical Corp., General Chemical Division, Research Data
- 21) F.G. Bordwell et al., **81** 2002 (1959)
- 22) F. Püschel C. Kaiser, *Chem. Ber.* **98** 735 (1965)
- 23) D.M. Marquis, S.H. Sharman, R. House, W.A. Sweeney, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **43** 607 (1966)
- 24) W.E. Truce, *J. Org. Chem.* **27** 3917 (1962)
- 25) J. Willems, *Bull. Soc. Chim. Belges.* **64** 747 (1955)
- 26) B. Helferich, *Chem. Ber.* **94** 505 (1961)
- 27) Procter & Gamble Co., *BP* 1,167,420 (1969)
- 28) Colgate Palmolive Co., *FP* 1,538,276 (1969)
- 29) Farbwerke Hoechst A.G., 特許出願 公告 昭 45-8974
- 30) F.S. Dainton, T.R.E. Devlin, P.A. Small, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1710 (1955)
- 31) P.A. Small, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1717 (1955)
- 32) R.W. Ohlin, F.G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4641 (1964)

- 33) Farbenfabriken Bayer A.G., *Neth. Application* 69-15764
- 34) A.W. Domberovskii, *Dokl. Acad. Nauk SS SR* **81** 411 (1951); *C.A.* **46** 7998 (1952)
- 35) A.P. Terenter, et al., *Zhur. Obshch. Khim.* **21** 704 (1951)
- 36) E.E. Gilbert et al., *Ind. Eng. Chem.* **51** 925 (1959)
- 37) 小田, 油化学 **10** 415 (1961)
- 38) W. Stein, H. Weiss, O. Koch, P. Heuhausen, H. Baumann, *Fette., Seifen Anstrichmittel* **72** 956 (1970)
- 39) A.J. Stirton et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **31** 13 (1954), **32** 970 (1955), **33** 44 (1956), **34** 100 (1957), **37** 295, 674 (1960), **38** 493 (1961), **39** 55, 128, 168 (1962), **42** 233 (1965)
- 40) 浅原ら, 油化学 **9** 468 (1960); **14** 237, 500 (1965)
- 41) Tennessee Corp., Surface Active Sulfonate OA-5 (1954)
- 42) Soc. pour l'ind. chim. à Bale Swiss, 231, 254 (1944); *C.A.* **43** 2632 (1949)
- 43) W.G. Grot, et al., *J. Org. Chem.* **30** 512 (1965); *C.A.* **62** 8995f
- 44) Montecatini Societa S.A., Ital., 591501; *C.A.* **56** 8900c
- 45) BASF, *Ger. P.* 800,410 (1950); *C.A.* **45** 1619f
- 46) BASF, *Ger. P.* 807,686 (1951); *C.A.* **48** 7064d
- 47) Firestone Tire & Rubber Co., *USP* 3,143,522 (1964)
- 48) C.F. Reed, *USP* 2,046,096 (1936)
- 49) F. Asinger, B. Fell, *Erdöl Kohle* **18** 273 (1965)
- 50) A. Schneider, Ju Chim Chu, *Ind. Eng. Chem. (Process Design Develop.)* **3** 164 (1964)
- 51) G. Geiseler, H.D. Nagel, *Chem. Ber.* **91** 204 (1958)
- 52) Yu. N. Volkov, Poverkli, *Aktiv. Veshehestva Sin. Zhirozamen* No. 3 1-4 (1966) Russ; *C.A.* **67** 118446m
- 53) V.S. Lavrushin, D.N. Kursanov, N.V. Stekina, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **97** 26508 (1954); *C.A.* **49** 8890d
- 54) F. Asinger, *Ber.* **77B** 191 (1944)
- 55) F. Asinger, B. Fell, H. Scherd, *Ber.* **96** 2831 (1963)
- 56) F. Asinger, H.J. Naggatz, *J. Prak. Chem.* **4** 37 (1955)
- 57) F. Asinger, G. Geiseler, M. Hoppe, *Chem. Ber.* **91** 2130 (1958)
- 58) R.V. Dzhgatsanyan et al., *USSR* 128,142 (1960)
- 59) V.B. Osipov, Presentation at the 8th conference on radioisotopes, Japan, Nov. 13~16 (1967)
- 60) J.H. Helberger et al., *Ann.* **562** 23 (1949)
- 61) J.H. Helberger et al., *Chem. Ber. Prüt. Nr.* 269 (1942)
- 62) BASF, *Ger. P.* 1,152,687 (1963)
- 63) Ruhrchemie A.G., *Ger. P.* 931,951 (1955)
- 64) Shell Development Co., *USP* 2,542,578 (1951)
- 65) L.G. Evgnéva, *Tr., Mosk. Inst. Neflekhim Gez. Prom.* **44** 114 (1963); *C.A.* **60** 9137g
- 66) Schering A.G., *Ger. P.* 1,194,842; *C.A.* **63** 9815c
- 67) R.V. Dzhgatsanyan et al., *USSR* 128,148 (1960)
- 68) L. Wuckel et al., *Z. Chem.* **2** 371 (1962); *C.A.* **58** 10379c
- 69) Montecatini Societa, Ital., 591,501, *C.A.* **56** 8900c
- 70) E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 846 (1948)
- 71) R.E. Robertson, P.M. Laughton, *Can. J. Chem.* **35** 1319 (1957)
- 72) G. Geiseler, F. Asinger, *Chem. Ber.* **89** 1100 (1956)
- 73) F. Asinger, G. Geiseler, H. Eckoldt, *ibid.* **89** 1233 (1956)
- 74) M.P. Bespyatoy, D.B. Volkova, *Maslop. Zhir. Prom.* **30** 14 (1964); *C.A.* **62** 8013c
- 75) G.F. Lisk, *Ind. Eng. Chem.* **40** 1671 (1948)
- 76) Y. Ogata, Y. Izawa, T. Tsuda, *Tetrahedron* **21** 1349 (1965)
- 77) D. Bertram, *Dechema Monograph* **42** No. 661 ~676, 197-201 (1962); *C.A.* **59** 3728b
- 78) D.O. Hummel, W. Mentzel, C. Schneider, *Ann.* **673** 13 (1964)
- 79) R. Graf, *Ann.* **578** 50 (1952)
- 80) Farbwerke Hoechst A.G., *Neth. Application* 65-14137 (1965)
- 81) 雨宮, 放射線化学入門(昭和37年発行)丸善
- 82) F. Asinger, Symposium on the utilization of large radiation source & accelerators in industrial processing, Munich, 18-22 August (1969)
- 83) C. Beermann, *European Chemical News* Dec., 2, 39 (1966)
- 84) S. Rösinger, Symposium on the utilization of large radiation source & accelerators in industrial processing, Munich, 18-22 August (1969)
- 85) F. Asinger, B. Fell, A. Commichau, *Chem. Ber.* **98** 2154 (1965)
- 86) J.F. Balck, E.F. Baxter Jr., *Soap Chem. Specialties* **34** No. 10 43, 104 (1958)
- 87) Phillips Petroleum Co., *USP* 3,479,398 (1970)
- 88) Phillips Petroleum Co., *USP* 3,485,870 (1970)
- 89) F.R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* **27** 394 (1940)
- 90) C.J. Morton, D.E. Drayer, *Hydrocarbon Processing* **49** 140 (1970)
- 91) C.J. Norton, N.F. Seppi, M.J. Reuter, *J. Org. Chem.* **33** 4158 (1968)
- 92) Henkel & Cie, *FP* 1,433,567 (1964)
- 93) Chemische Werke Hüls, *Ger. P.* 1,154,093 (1963)
- 94) Calif. Res. Co., *USP* 3,084,186 (1963)
- 95) Celanese Corp., *USP* 3,337,615 (1967)
- 96) Phillips Petroleum Co., *USP* 3,337,437 (1967)

- 97) F. Stoops, *Ind. Eng. Chem.* (Product Research & Development) **7** 26 (1968)
- 98) J.H. Helberger, *Angew. Chem.* **73** 69 (1961)
- 99) C.W. Smith, D.G. Norton, S.A. Ballard, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 748 (1953)
- 100) B. Blaser, H. Haas, J.H. Helberger, *USP* **2**, 793,229 (1957)
- 101) J.J. Carnes, *USP* **2**, 761,795 (1956)
- 102) W.J. Wenisch, *Dissertation Abstr.* **18** 808 (1958)
- 103) M. Morton, H. Landfield, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3523 (1952)
- 104) W. Reppe et al., *Ann.* **601** 81 (1956)
- 105) H. Schmitz, H. Grosspitsch, H. Kaltenhauser, H. Wendt, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* **2** 216 (1963)
- 106) P.B. Brindley, *J. Chem. Soc. C.* 163 (1966)
- 107) 中西, 吉村, 工化 **74** 404, 411 (1971)
- 108) H. Mannheimer, *USP* **3**, 100,779 (1963)
- 109) Böhme Fettchemie G.m.b.H., *Ger. P.* 1,146,870 (1963)
- 110) M. Mustafa, *Chem. Review* **54** 206 (1954)
- 111) G. Ericj et al., *Makromol. Chem.* **116** 152 (1968)
- 112) Eastman Kodak Co., *BP* **1**, 148,255 (1969)
- 113) Farbenfabriken Bayer A.G., *Ger. P.* **1**, 211,156 (1966)
- 114) Rohm & Haas Co., *Neth. Application* 64-14442
- 115) M. Guy et al., *Makromol. Chem.* **123** 130 (1969)
- 116) Esso Research Engineering Co., *FP* **1**, 473,572 (1967)
- 117) Lever Brother Co., *USP* **3**, 346,628 (1967)
- 118) Colgate Palmolive Co., *USP* **3**, 524,864 (1970)
- 119) W. Stein et al., *USP* **3**, 424,693, *USP* **3**, 424,694 (1969)
- 120) Unilever N.V., *Belg. P.* 737,560 (1970)
- 121) C.P. Hoiberg, R.O. Mumma, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4272 (1969)
- 122) Monsanto Chemical Co., *USP* **2**, 921,083
- 123) Aktiengesellschaft für Textil-Faser, *Ger. P.* 869,066. 869,067 (1953)
- 124) Wacker-Chemie G.m.b.H., *USP* **3**, 187,033 (1965)
- 125) M. Schmidt et al., *Chem. Ber.* **95** 47 (1962)
- 126) Th. Goldschmidt A.G., *Ger. P.* 1,106,324 (1961)
- 127) G. Cooper, *USP* **2**, 787,121 (1957)
- 128) Th. Goldschmidt A.G., *Ger. P.* **1**, 179,937. 1,157,789 (1963)
- 129) C.Q. Sheely Jr., R.G. Rose, *Ind. Eng. Chem.* (Product & Research Development), **4** 24 (1965)

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年分(12冊各巻共通)が綴じられるようになっています。
合本ファイル1部 200円(送料実費下表参照)の上前金にてお申し込み下さい。

小包料金表

地帯別	地帯内都道府県名	1~4部 1 Kg	5~8部 2 Kg	9~12部 3 Kg	13~16部 4 Kg	17~20部 5 Kg	21~24部 6 Kg
第1地帯	東京都23区内	150円	180円	210円	240円	270円	300円
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石 川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	200円	250円	300円	350円	400円	450円
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈 良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島 根, 岡山, 広島, 四国4県	300円	350円	400円	450円	500円	550円
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県	400円	450円	500円	550円	600円	650円