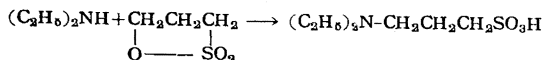


	C%	H%	N%
実測値	43.72	6.57	11.32
計算値	43.54	6.45	11.29

この方法は PS の確かな分析法となる。

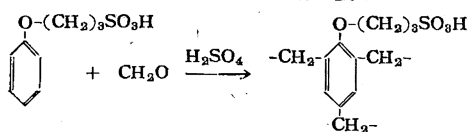
(6) ジエチルアミンと PS との反応



強カセイアルカリ液の浸透剤、たとえば綿布のマーセル化、アルカリセルロース製造時の浸透剤をうる目的で、上記のように N-ジエチル-γ-アミノプロパンスルホン酸を合成した。すなわちジエチルアミン 4g, PS 6g をアルコール中で3時間還流煮沸し、冷却すると白色の粉末が析出して来る。これをこして集めた。非常に吸湿性で再結晶は不可能、粗のままの mp=161~162°C で、分析値も次のように吸湿のための誤差をまぬがれ難い。C=42.35%, H=8.81%, N=6.17% (計算値: C=43.07%, H=8.71%, N=7.18%)。約 30°Bé (23.5%, $d_{20}^{30}=1.260$) の NaOH 液中にこの製品を溶解して、その表面張力を測定した結果は次のとおりである(30°C)。ただし滴数を測定したもので数字はその滴数を示し、カセイソーダ液の表面張力を相当低下させる効力のあることがわかる。

	カセイソーダ液のみ	1.0%	0.5%	0.25%	0.1%	0.05%
滴数	70.5	157.1	144.8	134.7	122.8	116.1

(7) γ-フェノキシプロピルスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合によるカチオン交換樹脂の製造



石炭酸と PS とを、NaOH を用いて縮合させて得た γ-フェノキシプロピルスルホン酸ソーダ 23.8g を 37% CH₂O 40cc 中に溶解し、さらにこれに濃硫酸 25g を一度に加え、かきまぜながら2時間沸騰湯浴上で加熱する。これではあまり縮合が進むように見えなかったので一度冷却し、さらに濃硫酸 10g を加え、

さらに8時間湯浴上に加熱してゲル化状態に至らせ、冷却後粉砕、水洗して 60°C 以下で乾燥する。次にこの樹脂を平皿上に拡げ電気乾燥器中で次のように加熱して十分硬化させた。

温度 (°C)	~100	100~110	110	110~120	120	120~130	130
時間 (hr)	1	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5

収量は 21g で γ-フェノキシプロピルスルホン酸ソーダに対し 91% である。得られた樹脂は硬い黒色のものである。この樹脂を 40 メッシュに粉砕し、N-NaOH 中に浸漬し、沸騰水で洗浄し、次に N-HCl を用いてスルホン酸型にし、蒸留水で十分洗浄して乾燥し、イオン交換容量を測定した。すなわちこの樹脂を秤量して漏斗の上のせ、過剰の CaCl₂ 溶液の一定量を通してロ液中に出た HCl の量を滴定で測定したところ、2.87 meq/g なる値を得た。3 次元的に十分に構造が形成されたものと仮定しての計算交換容量の 67.2% に当る (計算値=4.27 meq/g)。膨潤体積は 2.06 cc/g であった。

総括

(1) Helberger の方法でアリルアルコールと酸性亜硫酸ソーダとから 1-ヒドロキシプロパン-(3)-スルホン酸のサルトン (PS) を合成し、これとノニルフェノール、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、ラウリルアルコール、ラウリルアミンと反応させて表面活性剤を合成した。

(2) 石炭酸、アニリン、マロン酸エステル、青酸カリ、チオ尿素と PS とを反応させて、それぞれの γ-スルホプロピル誘導体を合成した。

(3) アントラキノンのロイコ塩と PS とを反応させて羊毛用の螢光漂白剤を合成した。

(4) ジエチルアミンと PS とを反応させて濃アルカリ液の浸透剤を合成した。

(5) 石炭酸と PS とを反応させた γ-フェノキシプロピルスルホン酸と CH₂O とを縮合させて、カチオン交換樹脂を合成した。

(66) ベンジルメルカプタンのスチレンへのラジカル的付加, ならびに

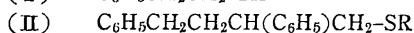
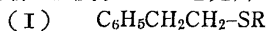
ジサルファイドと N-ブロモコハク酸イミドとの反応

(昭和 30 年 9 月 17 日 受理)

三 好 宏・小 田 良 平*

[I] メルカプタンのスチレンへのラジカル的付加反応

これについては、すでに Kharasch¹⁾, Nudenberg²⁾, Brown³⁾らの研究があり、とくに酸素を反応系中に通じることによって次の 3 種の化合物が生成することを見出している。



(III) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{S}(\rightarrow\text{O})\text{R}$

ただし RSH は反応に供したメルカプタンであり、(I) は普通のラジカル的付加物、(II) は 1:2 テロマーであり、(III) は酸素の存在するときのみ生成する生成物である。しかし、(III) の構造の確実な証明を Kharasch は行っていない。われわれはベンジルメルカプタンを試料としてスチレンへの過酸化ベンゾイルの存在下に種々の条件での付加反応を研究し、上記の (I), (II), (III) の生成物がいかなる割合に生成するかを検し、あわせて (III) を別の方法で合成して、付加反応生成物と同一であることを確かめた。その結果は次のとおりであった。

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区。

1) Kharasch, *Chem. and Ind.* 57, 752 (1938).

2) Nudenberg, *J. Org. Chem.* 16, 527 (1951).

3) Brown, *J. Chem. Soc.* 1951, 3315.

反応温度 (°C)	炭酸ガス気流中 の生成物 (%)		空気流中の生成物 (%)			
80~90	(I) 85	(II) 14	(I) 83	(II) 16	(III) 少量	
70~75	(I) 83	(II) 17	(I) 50	(II) 10	(III) 40	
60~65	(I) 85	(II) 15	(I) 50	(II) 10	(III) 40	
15~20	—	—	(I) 少量	—	(III) 85	

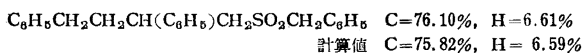
すなわち炭酸ガス気流中では (III) は全く生成せず、(I)、(II) の収率の割合は温度に無関係であるが、空気流中ではとくに (III) の生成が温度が低いほど、多量に生成するという結果になる。

実験条件は三つ口フラスコ中に 10 g の蒸留精製スチレン (0.1 mol)、ベンジルメルカプタン 12 g (0.1 mol)、ベンゼン 40 cc、過酸化ベンゾイル 0.2 g を入れ、表記の条件でかきまぜ反応させた。反応時間は室温の場合は、24 時間、他の場合はすべて 3 時間である。また表中の収率は回収ベンジルメルカプタンを除外した収率である。反応後ベンゼンを留去し、残渣を減圧蒸留する。

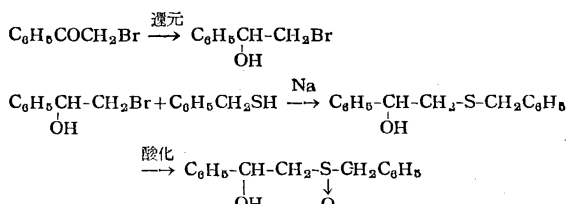
炭酸ガス気流中の生成物を減圧蒸留して次の留分が得られた。

80~90°C の場合：	153~158°C/2.5 mmHg	15.0 g,
	170~214°C/1.5 mmHg	2.5 g
70~75°C の場合：	145~160°C/3 mmHg	14.5 g,
	180~200°C/3 mmHg	3.0 g
60~65°C の場合：	167~179°C/5 mmHg	14.0 g,
	195~220°C/3 mmHg	2.5 g

いずれの場合も第一の留分を 5 g とり 50 cc のクロロホルムに溶解し、3 N-H₂SO₄ の存在下に KMnO₄ 8 g を徐々に加えてかきまぜながら酸化する。30 分後に NaHSO₃ で残っている KMnO₄ を消し、分液し、水層はクロロホルムにて抽出して合し、クロロホルムを留去し、析出する結晶をメタノールから、さらに四塩化炭素から再結晶させて、mp 123~125°C の製品を得た。これは Brown³⁾ の得ているスルホン、C₆H₅CH₂CH₂SO₂CH₂C₆H₅ と同一物である。第二の留分はいずれの場合も、これを上と同様に KMnO₄ で酸化しメタノールから再結晶させると mp 98~99.5°C を示し、分析すると 1:2 テロマーのスルホンによく一致する。



空気流中でスチレンとベンジルメルカプタンとを反応させた反応液を、1 週間放置すると白色結晶が析出して来る。これが表中の (III) であって、これを集めてメタノール・エーテル混液から再結晶すると mp 165~165.5°C を示し、結晶形は菱形である。分析値は C=69.15%, H=5.98%, S=12.46% で C₁₅H₁₆SO₂ なる実験式となる。(II) としての計算値は C=69.23%, H=6.15%, S=12.80% である。なお C₆H₅CH₂SCH₂CH₂C₆H₅ の酸化によって得られるスルホン、C₆H₅CH₂SO₂CH₂CH₂C₆H₅ も同一の実験式を有するが、実際このもの (I) を KMnO₄ で酸化して合成してみると (III) とは融点も、またメタノール中の溶解性も非常に異なる。すなわち (I) の酸化によって得られるスルホンはメタノールにほとんど不溶であるが、(III) は易溶である。それで (III) の構造をさらに確かめるために次の工程で (III) を合成して、その合成品が上記の (III) と同一であることを確かめた。



フェナシルプロマイドの第 2 級アルコールへの還元については Lund⁴⁾ の報告に記載がある。この方法にしたがって Al-イソブ

ロピレートで 10 g のフェナシルプロマイドを還元して α-phenyl-β-bromoethanol を 7 g 得た。bp 105~109°C/4~5 mmHg。

次にこのものとベンジルメルカプタンとを縮合させて benzyl-(β-hydroxy-β-phenyl)-ethylsulfide を合成した。すなわち 30 cc の無水エタノール中に 5 g (0.04 mol) のベンジルメルカプタンと、0.6 g (0.025 当量) の金属ナトリウムを溶解し、一方 10 cc の無水エタノール中に α-phenyl-β-bromoethanol 5 g (0.025 mol) を溶かし液をつくり、これに前者の液を滴加し、湯浴上で 4 時間還流加熱する。エタノールを留去し、NaOH 水溶液で洗浄し、ベンゼンから再結晶して mp 85~86°C の物質を得た。次にこの生成物 2 g を 100 cc のベンゼンに溶解し 50% 硝酸 2 cc を加えて 30 分間かきまぜ、水洗、乾燥後、ベンゼンを約 20 cc まで濃縮して 4~5 日放置して析出する結晶を集め、メタノール・エーテルから再結晶させて mp 164~165°C の結晶約 0.3 g を得た。この生成品と前記の (III) とを混融して融点の降下を全く認めなかった。これで (III) の化学構造が明確に決定されたことになる。

[II] メルカプタンおよびジサルファイドと N-ブromoコハク酸イミドとの反応

次にベンジルメルカプタンおよびチオフェノールに N-ブromoコハク酸イミドを反応させた。すなわちメルカプタンと N-ブromoコハク酸イミド (以下 NBS と略記) とをベンゼン溶液にして合すと発熱して次の反応によって容易にジサルファイドがほとんど定量的に得られる。



ところが、この反応は普通の予期とおりの反応であるが、NBS を過剰に使用した場合、またはあらかじめ R-S-S-R をつくり、これに NBS を作用させるとさらに次の新現象の起ることを認めた。

dibenzylidissulfide (C₆H₅CH₂-S-S-CH₂C₆H₅) と NBS との反応 アルコールから再結晶し、十分に乾燥した dibenzylidissulfide 9 g を Na で乾燥したチオフェンフリのベンゼン中に溶解し、さらに NBS を 13.5 g 投入する。このままではなんらの反応も起らない。この上に NaOH で乾燥したピリジン 7 g を注入すると発熱して反応が起り、液は赤カッ色を呈してきて 2~3 分後に反応は終る。反応液に水を注加し、ピリジンの臭化水素塩を溶解させ、ベンゼン中から析出した結晶をこして集める。これをアルコールから再結晶させると無色針状の結晶となり、mp 159~161°C で分析値は C=59.65%, H=4.91%, N=6.46% で C₁₁H₁₁O₂SN の実験式に一致する。これを結晶 (I) とする。その分子量をベンゼン中氷点降下法で測定すると 198 となり、したがって分子式が C₁₁H₁₁O₂SN となる。

水層を濃縮するとピリジンの HBr-塩、コハク酸イミドおよび少量のタール状物質が得られる。上の結晶のロ液からベンゼンを留去して第二の結晶生成物を得た。これをリグロインから再結晶すると mp 121~122.5°C で分析値は C=90.91%, H=6.28% でこの構造は現在全く見当がつかない。

diphenyldissulfide (C₆H₅-S-S-C₆H₅) と NBS との反応 上と同条件でジサルファイド 4 g, NBS 6 g, ピリジン 3 g を反応させてベンゼン中から得た結晶をアルコールから再結晶させて mp

