

〈總 說〉

分解性 界面活性劑

金 泰 成 · 池田 功

大阪大學工學部應用化學教室



Destructible Surfactants

Kim, Tae-Seong · Ikeda Isao

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University, Osaka 565, Japan

(Received Sep. 15, 1994)



I. 서 론

계면활성제는 한 분자내에 친수성 부분과 소수성 부분이 함께 존재하여 유화, 분산, 세정 등의 다양한 물리·화학적 특성을 나타내기 때문에 가정용 제품에서부터 공업적 용도에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 지금까지 여러 종류의 계면활성제가 그 사용목적에 맞추어 개발되고, 실용화가 이루어졌으나 최근 과학기술의 발전과 더불어 더욱 고기능화된 계면활성제, 즉 기본적인 계면활성과 더불어 그 응용 분야에 맞는 특수한 기능을 가진 계면활성제가 요구되고 있다.

새로운 특수형 계면활성제를 얻기 위한 방법으로는 현재 여러 분야에서 활발히 보고되고 있는 기능성 화합물의 분자구조에 주목하여 그 기능성 부분을 계면활성제에 도입하는 것으로 그 화학적 수법의 개발과 물성연구가 활발히 이루어지고 있다. 예를 들면, 금속이온과 착염형성능력을 가진 crown ether를 계면활성제의 친수부로 도입함으로써 금속이온의 운송, 분리매체¹⁾ 및 상간이동촉매(phase transfer catalyst)로의²⁻³⁾ 응용이 가능하다. 또한 기존의 계면활성제를 적당한 연결부에 의해 묶은 형태의 계면활성제는 한 분자 안에 2개의 친수부와 2개 이상의 소수부를 가짐으로써 분자내·분자간 소수성 작용을

크게 하여 미셀형성능력과 표면장력 저하능력이 매우 향상되었다.⁴⁻⁷⁾ 그리고 소수부의 양 말단에 2개의 친수부를 가진 형태의 계면활성제는 "Bolaphiles"라고도 불리워지는데 이 분자막의 파괴제로써의 기능이 검토되어 균의 생물적 기능을 변화시키는 화학치료법에의 응용이 기대되고 있다.⁸⁻⁹⁾

이러한 특수형 계면활성제 중의 하나로서 분해성 계면활성제는 간단한 물리적 또는 화학적 처리에 의해 분해되어 그 계면활성을 상실하기 때문에 고순도 제품의 개발, 자원의 재이용 또는 폐수처리 등의 관점에서 주목을 받고 있다. 즉, 계면활성제는 미셀반응 및 유화중합 등의 유기합성에 널리 사용되고 있으나¹⁰⁻¹¹⁾ 반응 후에도 emulsion 상태를 유지하고 있기 때문에 그 다음 단계에서 또는 목적물의 회수단계에서 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한 생성물에 계면활성제가 잔존하여 물성저하의 원인이 되기도 한다. 그리고 점점 사용량이 늘어가고 있는 계면활성제는 그 화학적 구조와 하천의 부하량에 따라서, 미생물에 의한 분해에 장시간이 소요되어 수질오염의 한 원인이 될 수 있으므로 간단한 조작에 의한 유기물의 제거가 바람직한 경우가 늘어가고 있다.

한편, 분해성 계면활성제를 화학분해의 인자별로 나누어 보면 pH에 의한 분해형, 광분해형, 열분해형 등이 있으나, 그 중에서도 수용액의 pH를 조절함으로써 그 거동을 조절할 수 있는 pH에 의한 분해성 계

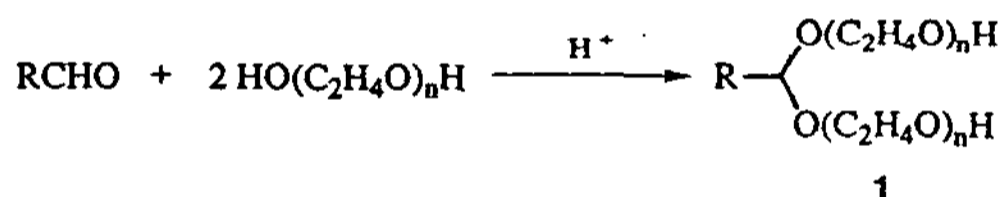
면활성제가 그 연구의 주류를 이루고 있다. 따라서 본고에서는 pH에 의한 분해성 계면활성제로서 대표적인 아세탈그룹을 가진 화합물을 중심으로 여러가지 분해성 계면활성제에 대해서 고찰해 보기로 한다.

II. pH에 의한 분해성 계면활성제

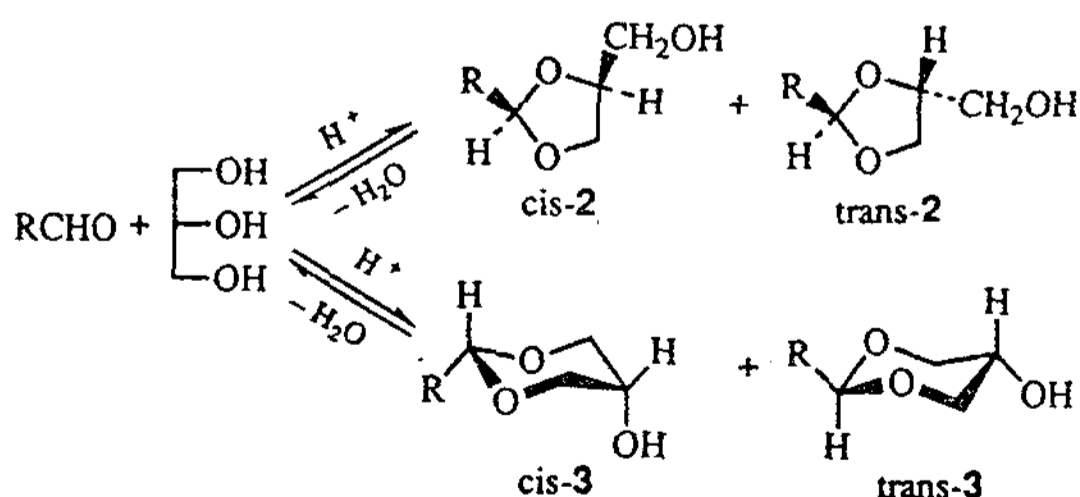
1. 아세탈 유도체

아세탈결합은 중성 또는 알칼리성 조건 하에서는 안정하지만 산성 조건 하에서는 쉽게 가수분해되기 때문에 pH에 의한 분해성 계면활성제의 대표적인 예로서 친수부와 소수부의 연결부로 사용되어 왔다.

아세탈결합을 가진 화합물을 얻는 방법에는 여러가지가 있으나 우선 고급알킬케톤과 고급알킬알데히드를 사용하여 합성한 예부터 살펴 보기로 한다. 고급알킬알데히드와 폴리에틸렌글리콜을 반응시키면 2개의 옥시에틸렌사슬을 가진 아세탈형 비이온성 계면활성제(1)가 얻어진다.¹²⁾ 화합물 1의 분해성은 수용액에 염산용액을 첨가함에 따라 운점이 변화하는 것으로서 확인되었다.

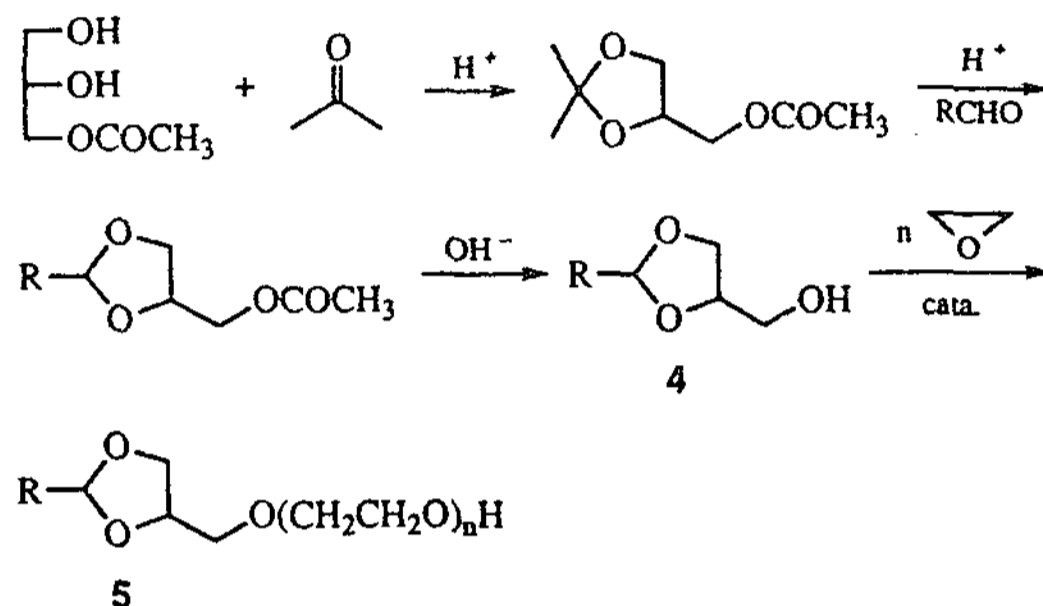


고급알킬알데히드와 글리세린과의 반응에 의해 환상형의 아세탈화합물이 얻어지며, 그것은 1,3-dioxolane유도체(2)와 1,3-dioxane유도체(3)의 혼합물로서 그 안에는 각각 cis-와 trans-입체이성질체가 존재한다.¹³⁾

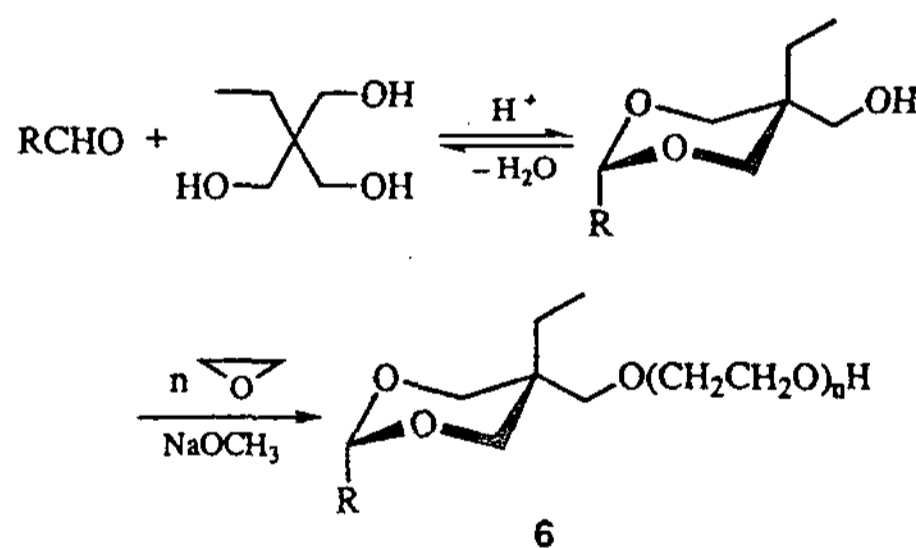


아세탈글리세린과 아세톤을 반응시켜 환상형 아세탈화합물을 합성한 뒤, 고급알킬알데히드를 trans-acetalization시키고 가수분해하면 2-alkyl-4-

hydroxymethyl-1,3-dioxolane(4)이 얻어진다. 여기에 에틸렌옥사이드를 부가시켜 얻어진 비이온성 계면활성제(5)는 고급알코올폴리에틸렌옥사이드와 거의 비슷한 표면장력 저하능력(γ_{CMC})을 보이며, 그 미셀형성농도(Critical Micelle Concentration: 이하 CMC)는 알킬사슬의 methylene그룹이 1개 더 많은 것과 비슷하지만 산에 의한 분해성에 대해서는 구체적으로 검토되지 않았다.¹⁴⁾

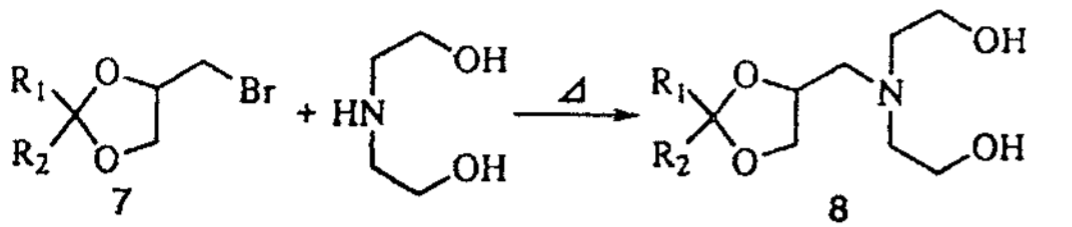


그리고 고급알킬알데히드와 1,1,1-tri(hydroxymethyl)-propane을 반응시킨 뒤 에틸렌옥사이드를 부가시켜 얻어진 비이온성 1,3-dioxane유도체 6의 표면장력 저하능력은 1,3-dioxolane유도체 5와 거의 비슷하지만 CMC는 조금 낮아졌다.¹⁵⁾

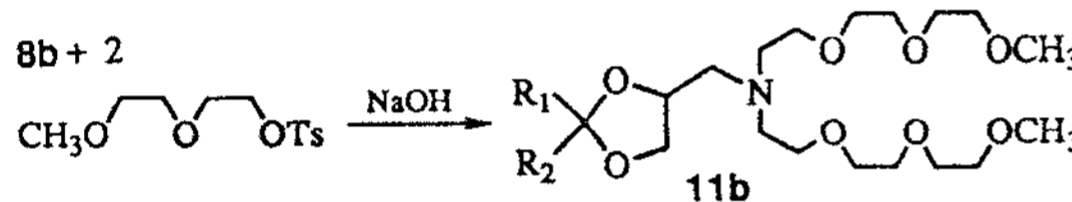
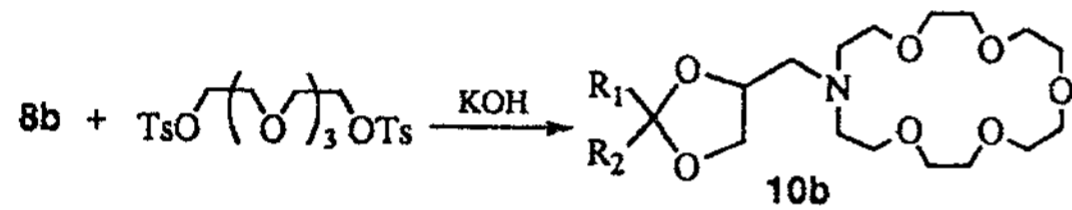
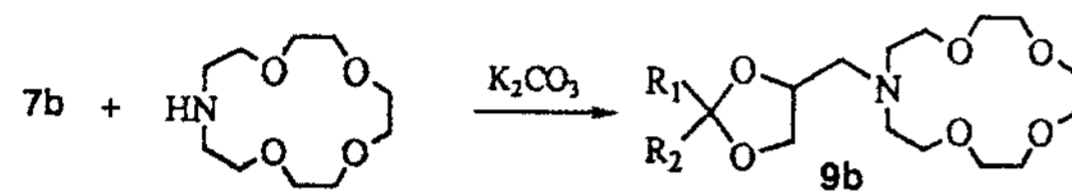


고급알킬케톤과 1-bromo-2,3-epoxy propane과의 반응으로부터 2,2-dialkyl-4-bromomethyl-1,3-dioxolane(7)이 얻어진다.¹⁶⁾ 여기에 diethanolamine을 반응시키면 묽은 염산용액에 의해 분해되는 2,2-dialkyl-4-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)aminomethyl]-1,3-dioxolane(8)이 얻어진다. 화합물 7에 monoazacrown ether를 반응시키거나, 화합물 8에 oligoethyleneglycol ditosylate를 반응시키면 crown ether를 친수부로 갖는 1,3-dioxolane화

합물 9와 10이 각각 얻어진다. 또한 화합물 8에 methyl carbitol tosylate를 반응시키면 2,2-dialkyl-4-[N,N-bis(2, 5, 8-trioxadecyl)aminomethyl]

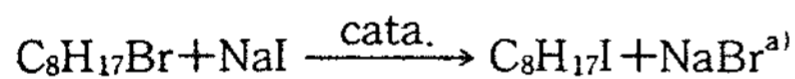


	a	b	c	d
R ₁	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₁ H ₂₃	C ₉ H ₁₉	C ₅ H ₁₁
R ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁



TsO: *p*-CH₃C₆H₄SO₃

Table 1. Compound 8~11 as a catalyst for halide displacement of 1-Bromooctane to 1-iodooctane



Catalyst	Yield(%) ^{b)}	Yield(%) ^{c)}
8a	13	36
8b	10	35
8c	8	32
8d	5	22
9b	75	98
10b	94	98
11b	3	85
TBAB ^{d)}	14	12

a) Reaction conditions: catalyst: 2.6×10^{-1} mmol; 1-bromooctane: 5.2 mmol; sodium iodide: 6.7 mmol; solvent: H₂O; temp.: 60°C; time: 6h.

b) 3mL of H₂O was added to the reaction mixture.

c) 1mL of H₂O was added to the reaction mixture.

d) Tetrabutylammonium bromide

-1, 3-dioxolane (11)이 얻어진다. 이들 화합물은 1-bromooctane과 sodium iodide와의 halide치환반응에서 촉매효과를 보이며(Table 1), 0.5M의 염산 용액에서 화합물 8a 이외에는 1~8시간 안에 전부분해된다(Table 2).

Table 2. Destructibility of compound 8~11

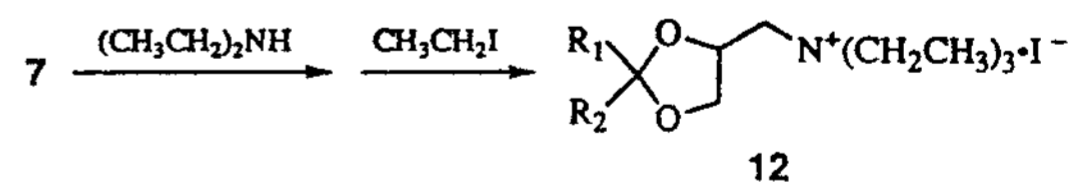
Compound	Time(h)	Dec.(%) ^{a)}
8a	24	90
8b	6	100
8c	1	100
8d	1	100
9b	8	100
10b	7	100
11b	6	100
MUTEADI ^{b)}	18	100
MNTEADI ^{c)}	3	100

a) in 0.5M HCl at 25°C

b) 2-Methyl-2-undecyl-4-triethylammoniomethyl-1,3-dioxolane iodide

c) 2-Methyl-2-nonyl-4-triethylammoniomethyl-1,3-dioxolane iodide

또한 화합물 7과 diethyleneamine을 반응시킨 뒤 4급화시켜서 얻어진 암모늄염(12)은 양호한 표면장력 저하능력과 더불어 halide치환반응에서도 촉매효과를 보인다. 또한 0.5~2M의 염산용액에서 전부분해된다.¹⁷⁾



고급알킬케톤과 글리세린을 산촉매 하에서 반응시켜 얻어진 1,3-dioxolane유도체를 1,4-butanedisulfonate와 반응시키면 sulfonate그룹을 친수부로 갖는 음이온성 계면활성제(13)가 얻어진다.¹⁸⁾ CMC에서의 표면장력은 35~45mN/m 정도이지만, 분해성은 1,3-dioxolane계 비이온성 및 양이온성 계면활성제에 비해 보다 묽은 염산용액에서 빠른 시간 안에 분해된다(Table 3).

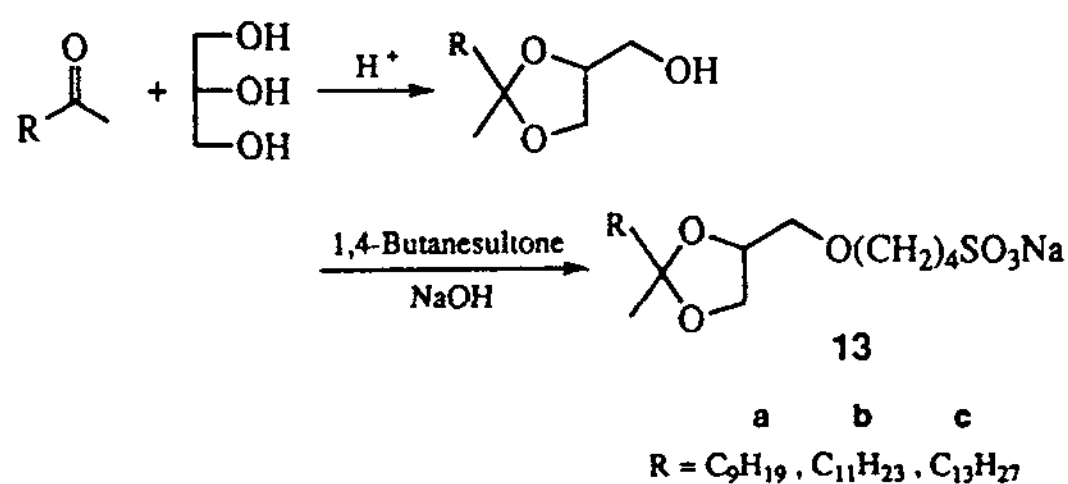
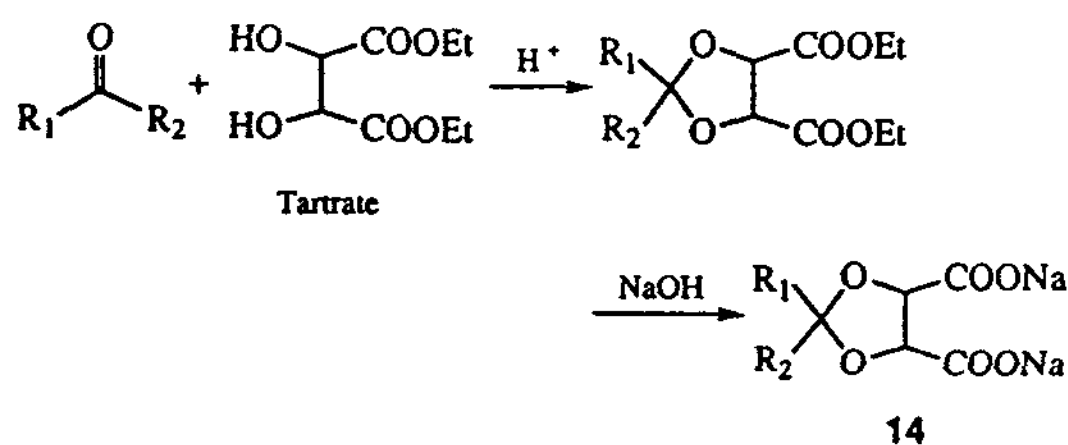


Table 3. Destructibility of compound 13

Compound	in HCl aq. (M)	Temp. (°C)	Time (h)	Dec. (%)
13b	0.5	25	0.25	100
13b	0.1	25	2	100
13b	0.05	25	2	100
13b	0.01	25	3	100
13b	0.005	25	3	100
13b	0.001	25	10	100
13b	0.005	35	2	100
13b	0.005	45	1.5	100
13a	0.05	25	2	100
13c	0.05	25	2	72

고급케톤 및 알데히드를 diethyl tartrate와¹⁹⁾ 고급알킬알데히드를 diethylbis(hydroxymethyl malonate)²⁰⁾와 반응시키고 비누화시켜면 각각 2개의 카르복실기그룹을 갖는 1,3-dioxolane(14)과 1,3-dioxane(15)의 유도체가 얻어진다. 화합물 14a~g는 Krafft point가 0°C 이하로서 물에 대한 용해도가 매우

우수하며 보통의 라우릴산 비누에 비해 매우 낮은 CMC와 우수한 표면장력 저하능력을 보인다(Table 4). 특히 소수부인 알킬사슬이 1개에서(14a) 2개로(14g) 늘어나면 CMC는 크게 저하된다. 이와 같은 현상은 서론에서도 소개한 바가 있는, 한 분자 안에 2개의 친수부와 2개의 소수부를 갖는 다쇄다친수형 계면활성제(多鎖多親水型 界面活性劑)⁴⁻⁷⁾의 한 특징으로 해석된다. 그러나 화합물 14h는 소수부로서 2개의 heptadecyl 그룹을 갖고 있기 때문에 중성의 수용액에는 용해되지 않으나 알칼리성 용액에서는 균일하게 분산된다. 그리고 적당한 길이의 알킬사슬을 가진 화합물에 대해서는 내경수성이 향상된다. 또한 ¹H NMR을 사용하여 산에 의한 분해성을 검토한 결과, 10분 안에 거의 분해가 이루어지는 것이 확인되었으며, 각각 고급알킬케톤과 tartrate로 분해가 이루어지는 경로가 제시되었다.



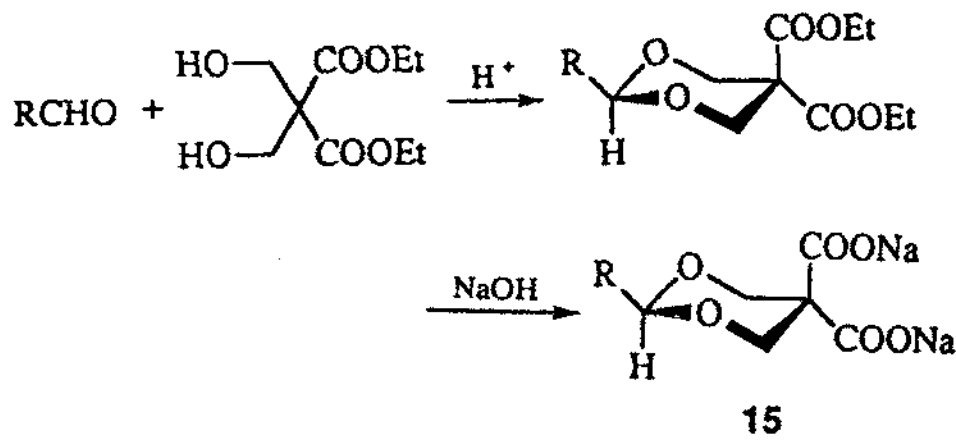
	a	b	c	d	e	f	g	h
R ₁	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₇ H ₃₅
R ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₇ H ₃₅
Tartrate	L(+)	D(+)	DL	L(+)	L(+)	L(+)	L(+)	L(+)

Table 4. Surface-active properties of bis-(sodium carboxylate) compound 14a~g at 20°C

Compound	CMC(mM)	γ_{CMC} (mN/m)	Foam volume(mL)		Solubility in hard water(ppm)
			0(min)	5(min)	
14a	3.4	26.5	20	0	330
14b	3.6	25.5	20	0	360
14c	3.2	26.0	20	0	340
14a+14b ^{a)}	3.3	25.5	20	0	350
14d	7.3	32.0	30	0	340
14e	3.8	34.5	220	0	270
14f	4.1	35.5	240	0	210
14g	0.09	27.5	270	270	150
C ₁₁ H ₂₃ CO ₂ Na ^{b)}	20	37.5	200	190	250

a) Equimolar mixture of 14a and 14b

b) As a reference



다음으로 고급알킬렌글리콜을 원료로 사용한 예를 보면 고급알킬렌글리콜과 염화케톤을 반응시켜 얻어진 1,3-dioxolane염화물(16)을 pyridine, kinacridine 등으로 4급화시키면 양이온성 계면활성제 17과 18이 얻어지는데 화합물 17은 potassium permanganate를 이용한 알데히드의 산화반응에 촉매효과를 보인다(Table 5).²¹⁾

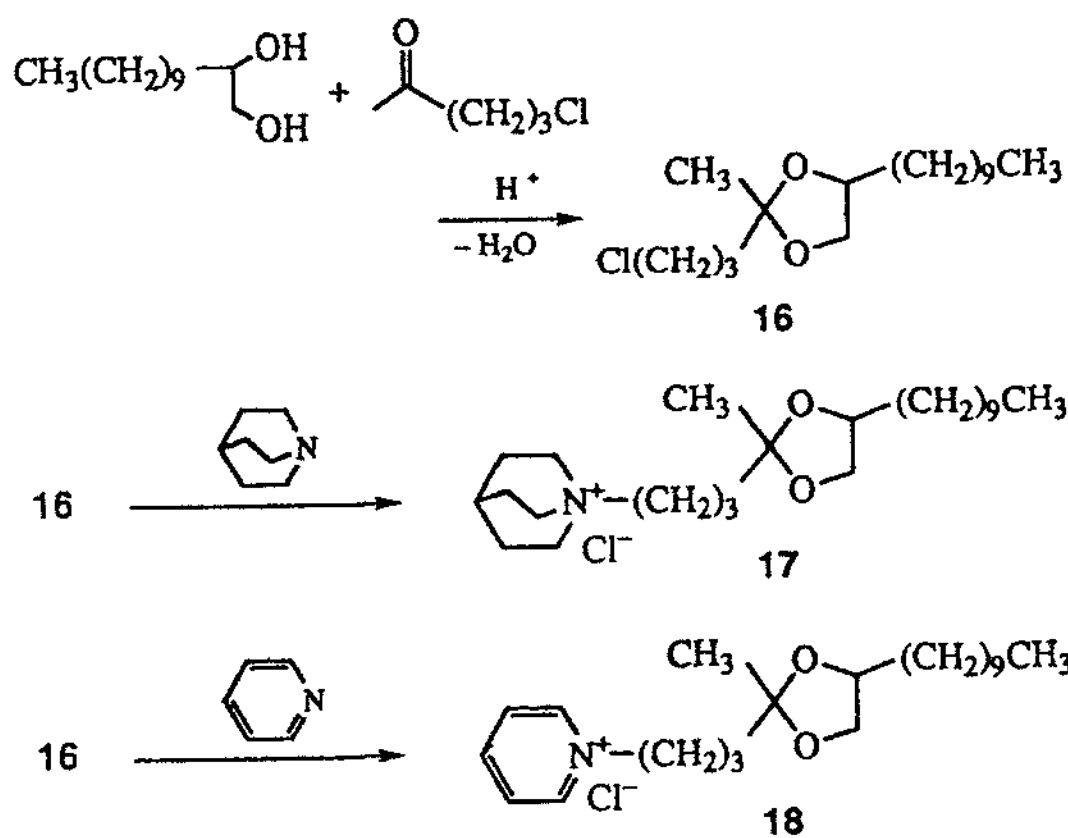


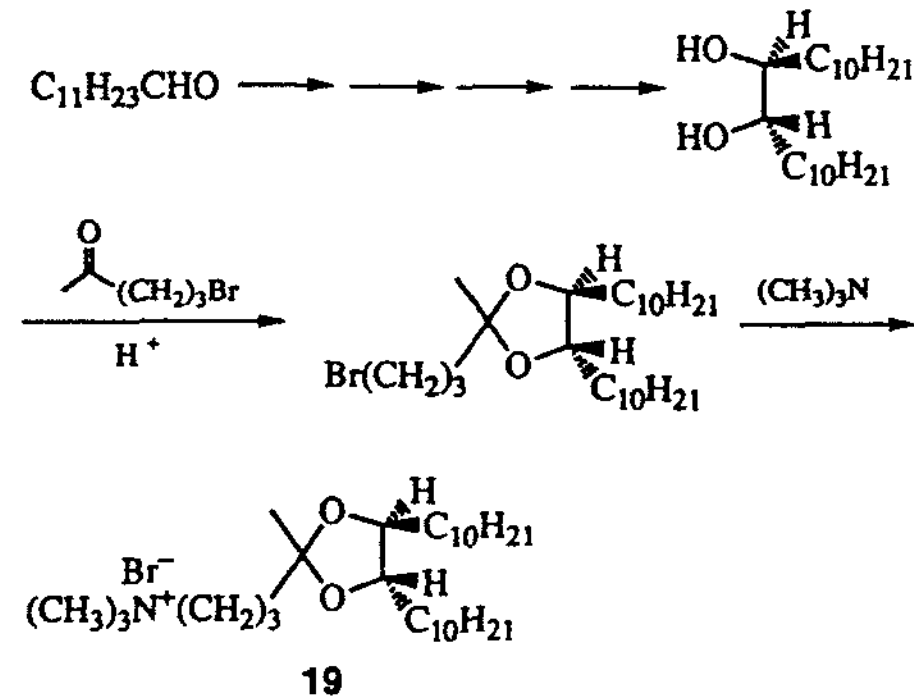
Table 5. Compound 16 for oxidation of piperonal to piperonylic acid

Run	Catalyst	% Yield of piperonylic acid
1	17	45
2	17	52
3	17	64
4	CTABr ^{b)}	50
5	none	26

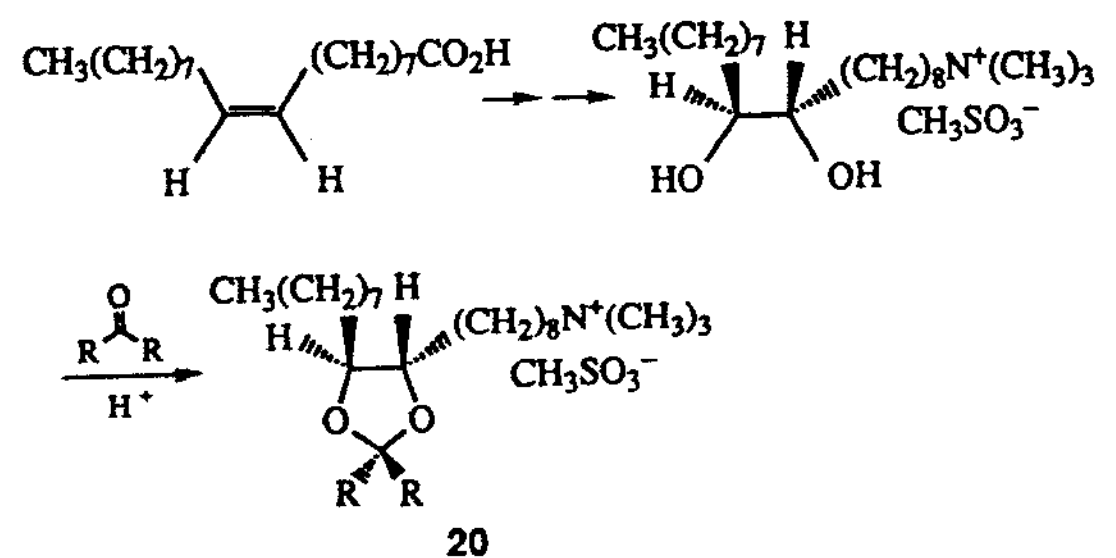
a) Reaction conditions : catalyst : 0.29mmol; piperonal : 6.67mmol; KMnO₄ : 9.5mmol; solvent : H₂O; temp. : 50~60°C; time : 150min.

b) Cetyltrimethylammonium bromide

고급알킬알데히드로부터 여러 단계의 합성과정을 통하여 알데히드의 coupling 생성물인 글리콜화합물이 얻어지며, 이것과 브롬화케톤을 반응시킨 뒤 trimethylamine으로 4급화시키면 알킬사슬을 2개 가진 아세탈 암모늄염(19)이 얻어진다.²²⁾ 이 화합물은 초음파 조사에 의해 vesicle을 형성하며 실온에서도 산에 의해 가수분해가 이루어진다.

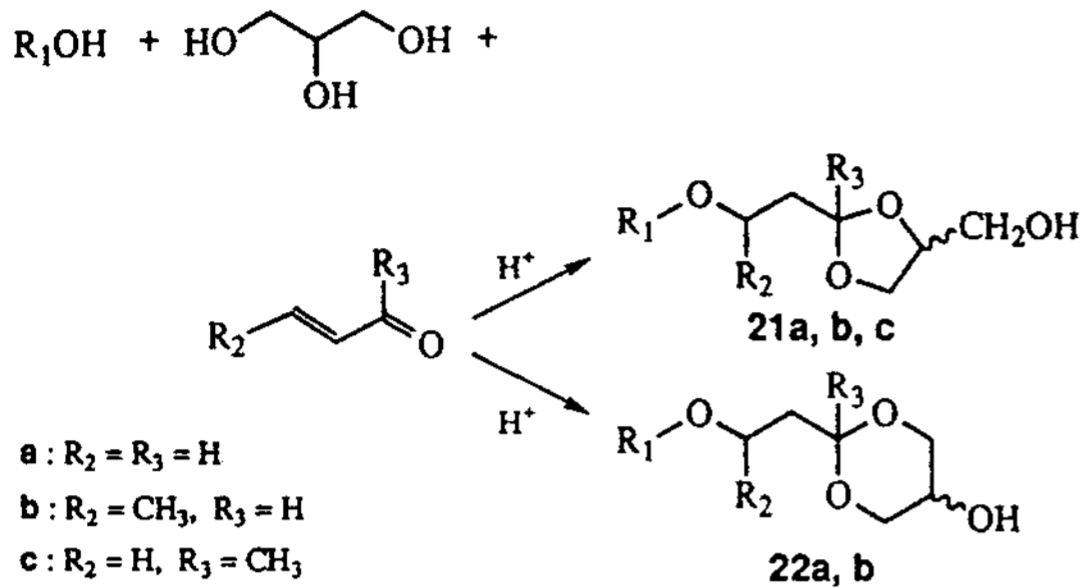


Oleic acid를 출발물질로 해서 소수부의 중앙부분에 2개의 인접한 수산기를 가진 4급암모늄염이 얻어진다. 이 화합물과 케톤을 반응시키면 소수부의 중앙에 1,3-dioxolane그룹을 갖는 화합물(20)이 얻어진다.²³⁾ 이 화합물은 산에 의해 분해되면 지금까지의 아세탈형 계면활성제가 소수성 부분과 친수성 부분으로 분해되는 것과는 달리 높은 CMC를 갖는 다른 형태의 계면활성제와 케톤으로 분해되기 때문에 분해생성물이 전부 물에 용해되는 특징을 갖는다.



산촉매 하에서 고급알킬알코올과 글리세린의 혼합물에 간단한 구조를 갖는 α,β-불포화 카르보닐 화합물(acrolein, crotonaldehyde 또는 methylvinyl ketone)을 반응시키면 one-step반응으로 환상 아

세탈화합물(21, 22)이 얻어진다.²⁴⁾ 이들은 한쪽에 소수성 부분을, 다른 한쪽에 수산기를 갖고 있기 때문에 산에 의한 분해성 계면활성제의 소수부로서의 응용성을 가지고 있다.



알킬렌옥사이드를 사용하여도 환상형의 아세탈화합물이 얻어진다. 즉 alkyl glycidyl ether와 1,2-epoxyalkane에 ethyl levulinate를 반응시킨 뒤 비누화시키면 소수부에 에테르그룹을 가진 화합물(23)과 갖지 않은 화합물(24)이 각각 얻어진다.²⁵⁾ 이들의 계면활성을 측정 한 결과(Table 6), 화합물 23a~d의

Krafft point는 0°C 이하인데 반해, 화합물 24의 c와 d는 각각 23, 43°C로써 화합물 23의 oxymethylene그룹은 이런 타입의 분자의 경우, 친수성 향상에 기여함을 알 수 있다. 또한 기포안정성은 화합물 24가, 경수에 대한 용해도는 화합물 23이 더 양호하지만 라우릴산 비누와 비교하면 둘다 경수에 대한 용해도는 우수하다.

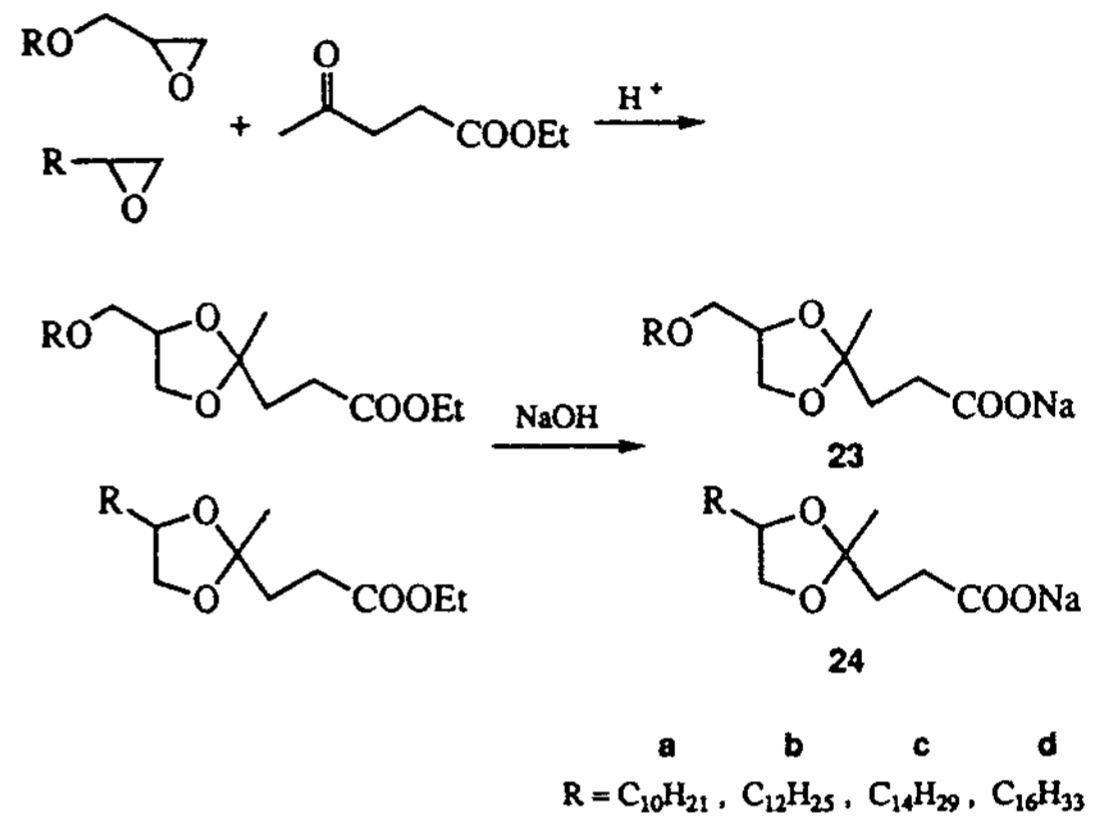


Table 6. Surface active properties of sodium carboxylate 23, 24

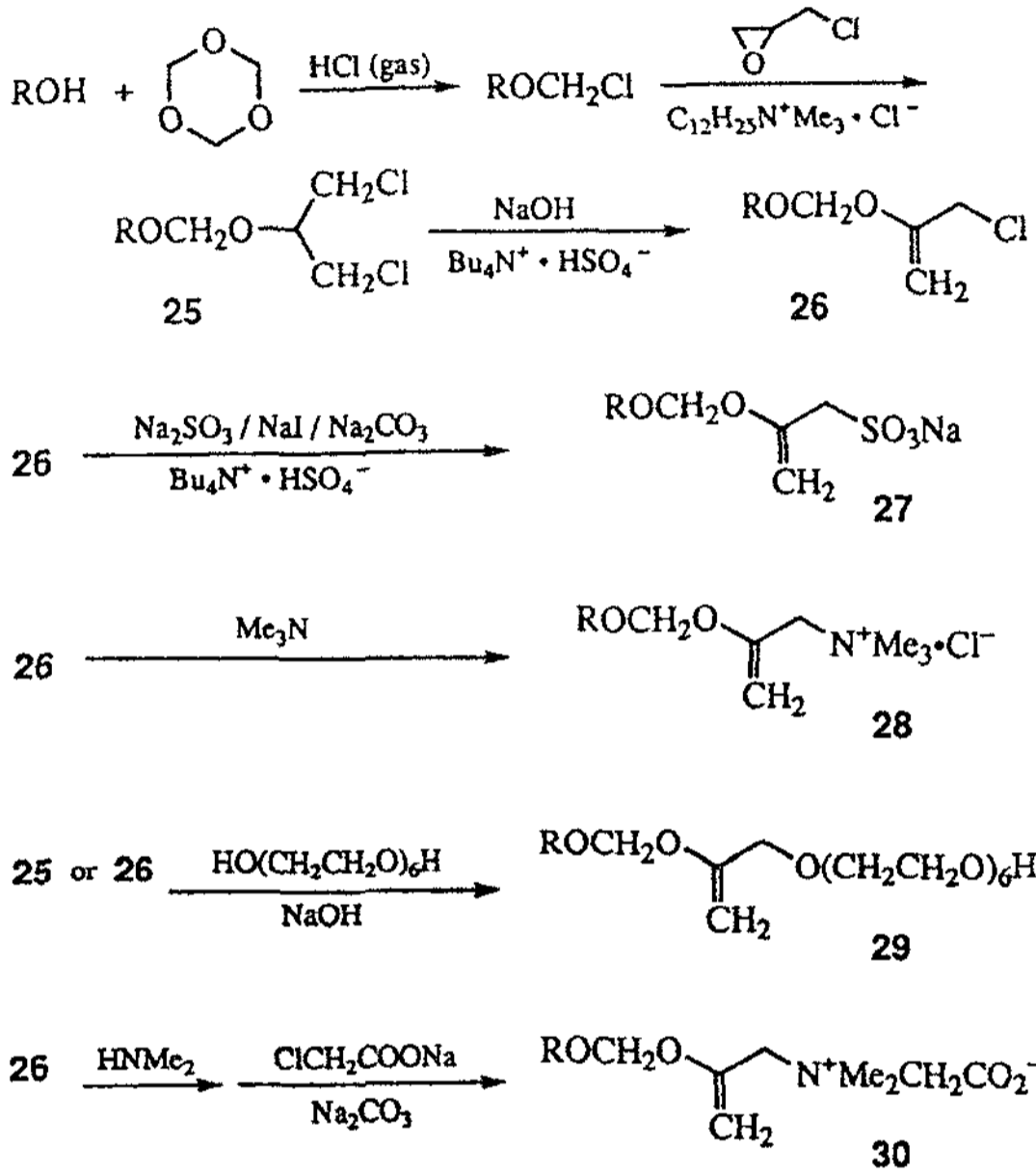
Compound	Krafft point (°C)	CMC(mM)	γ_{CMC} (mN/m)	Foam volume(mL)		Solubility in hard water (ppm)
				0(min)	15(min)	
23a	<0	2.3	33.0	270	100	810
23b	<0	0.20	32.0	280	120	500
23c	<0	0.046	32.0	260	150	340
23d	<0	0.0080	34.0	270	160	240
24a	<0	2.2	34.0	230	130	420
24b	<0	0.15	33.0	280	280	420
24c	23	0.032	31.0	270	270	280
24d	43	0.0064	37.0	290	100	—
$C_{11}H_{23}COONa^*$	19	20	37.5	200	80	250

* As a reference

다음에는 비환상형 아세탈화합물으로써 dodecyl alcohol을 1,3,5-trioxane과 염화수소를 반응시켜 chloromethyl화시킨 뒤, epichlorohydrin과 반응시키면 1-chloromethyl-2-chloroethyl-oxymethyl ether(25)가 얻어지고, 이것을 상간이동촉매 존재

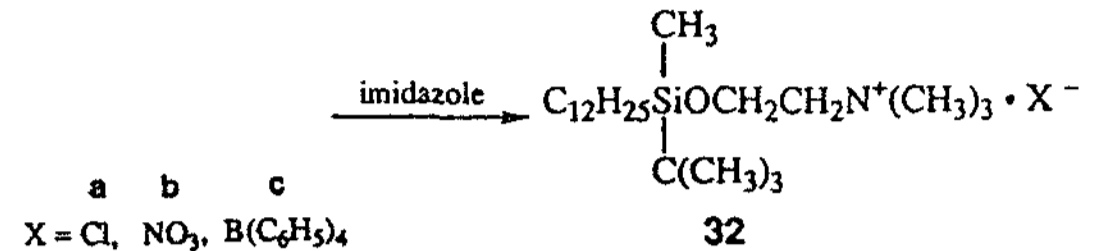
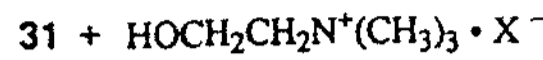
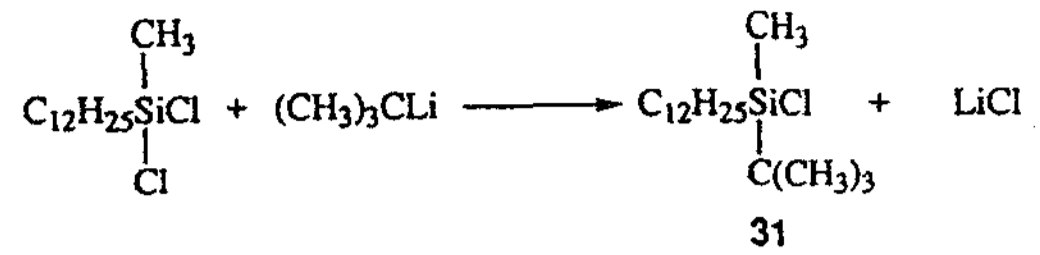
하에 고체 수산화나트륨으로 처리하면 탈염화물질 26이 형성된다. 화합물 26을 아황산나트륨, 트리메틸아민 또는 폴리옥시에틸렌과 반응시키면 각각 음이온성(27), 양이온성(28) 및 비이온성 계면활성제(29)가 얻어진다. 그리고 디메틸아민과 반응시킨 뒤

sodium chloroacetate와 반응시키면 betain 형태의 양쪽성 화합물(30)이 얻어진다. 이들의 분해성을 측정하기 위해 화합물을 D₂O에 용해시킨 뒤 DCI을 첨가하면서 ¹H NMR을 측정한 결과 pD 1에서 화합물 27은 즉시, 29는 15분 안에 분해가 이루어졌으나 화합물 30은 24시간이, 화합물 28은 1주일이 각각 소요되었다.^{26, 27)}



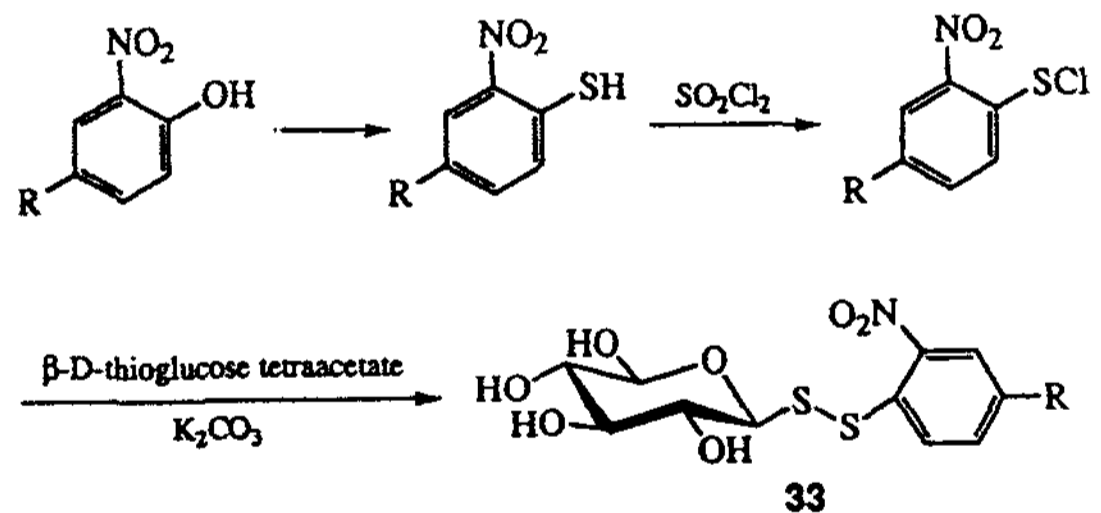
2. 실리콘 유도체

실리콘-산소 결합을 가진 화합물도 강산성 및 염기성 용액에서는 분해가 이루어진다. 즉 n-dodecylmethyldichlorosilane을 tert-butyl lithium과 반응시키면 n-dodecylmethyl-tert-butyl-chlorosilane(31)이 얻어지고 여기에 choline chloride를 가하면 실리콘-산소 결합을 가진 4급 암모늄 화합물(32)이 얻어지는데 potassium permanganate에 의한 piperonal의 산화반응에 촉매효과를 보인다.²⁸⁾ 또한 pH가 3~12의 영역에서는 안정하나 그 이외의 영역에서는 분해가 이루어지는데 염기성 용액보다는 산성 용액에서 빠른 시간 안에 분해가 이루어지며, 중성 용액과 유기용매 중에서도 fluoride이온(각각 potassium fluoride와 tert-butylammonium fluoride)을 첨가하면 분해가 이루어진다.²⁹⁾



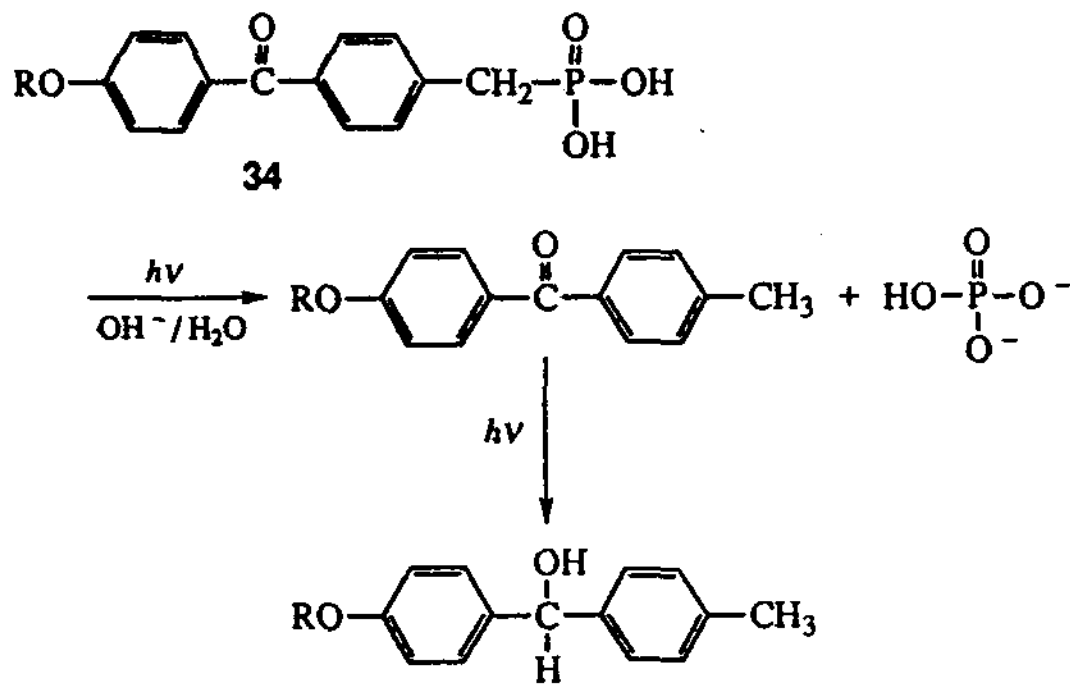
3. Disulfide 유도체

4-alkyl-2-nitrophenol을 출발물질로 해서 여러 단계를 거쳐 4-alkyl-2-nitrothiophenol을 합성한 뒤 sulfuryl chloride와 반응시켜 얻어진 arylsulfenyl chloride를 β-D-thioglucose sodium염과 반응시키면 당을 친수부로, disulfide그룹을 연결부로 갖는 비이온성 계면활성제(33)가 얻어진다. 화합물 33은 분해제로써 dithioerythritol을 첨가하면 25°C, pH 7~9에서 빠르게 분해되어 thiophenoxide 음이온을 형성하지만 물에 대한 용해도가 나쁜 단점을 가지고 있다.³⁰⁾



III. 빛에 의한 분해성 계면활성제

p-nitrobenzylphosphonic acid 등과 같이 빛에 의해 분해하는 C-P결합을 계면활성제의 친수부와 소수부의 연결부로 사용한 연구도 보고되고 있다.³¹⁾ 즉 4-alkoxyphenyl-4-methylphenylketone으로부터 여러 단계를 거쳐 얻어진 화합물 34는 알칼리성 용액조건 하에서 빛을 조사하면 ketone과 phosphoric acid로 분해되어 물에 대한 표면장력 상승과 기포력 감소 등의 계면활성 변화가 관찰된다.³²⁾



IV. 열에 의한 분해성 계면활성제

Xylylenediisocyanate의 2개의 isocyanate그룹 중 한쪽에 친수부인 polyethyleneglycol monomethyl ether를 도입하고 다른 한쪽에는 소수부인 고급알코올을 도입하여 얻어진 비이온성 계면활성제(35)는 촉매 없이도 수용액의 온도를 90℃ 이상으로 올리면 분해가 이루어진다. 분해성은 수용액의 온도가 상승함에 따른 표면장력의 변화로부터 확인되었으며, 특히 산성 용액보다는 알칼리성 용액 중에서 빠르게 분해가 이루어진다(Fig. 1).³³⁾

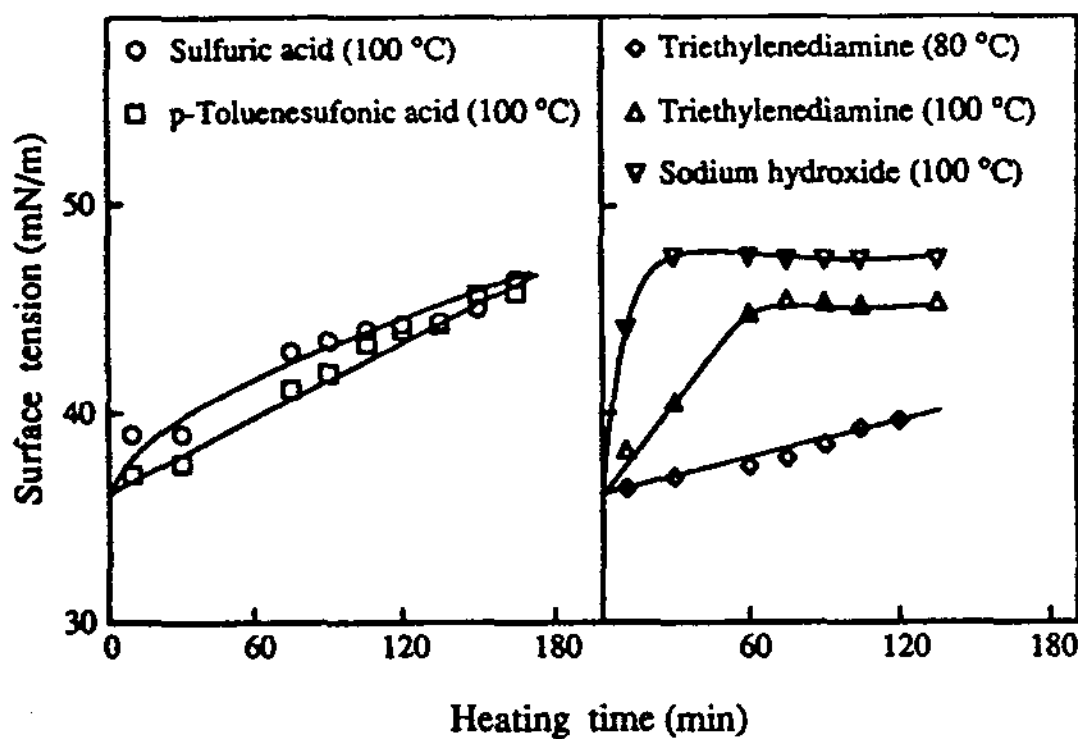
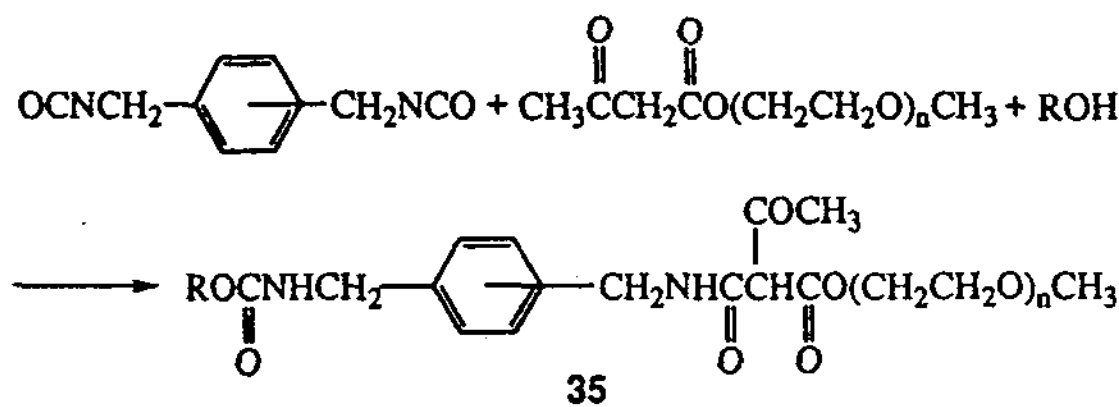


Fig. 1. Relationship between surface tension of aqueous solution of compound 35 and heating time in the presence of acid and base.

V. 맺음말

이상으로 소기의 목적을 달성한 후 화학적으로 분해가 이루어지는 분해성 계면활성제에 대해서 아세탈그룹을 가진 분해성 계면활성제를 중심으로 고찰해 보았다. 앞으로도 이들에 대한 합성과 물성연구가 더욱 활발히 이루어지고 유기합성분야 뿐만 아니라 촉매, 의학 및 약학분야 등 그 응용분야가 다양해짐에 따라 새로운 방향으로의 전개도 기대해 본다.

문헌

1. Nakatsuji, Y.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 39, 605(1990).
2. Ikeda, I., Emura, H., Yamamura, S. and Okahara, M.: *J. Org. Chem.*, 47, 5150(1982).
3. Ikeda, I., Kohmoto, K., Ozawa, Y., Kurosawa, H. and Okahara, M.: *J. Org. Chem.*, 53, 5964(1988).
4. Zhu, Y.-P., Masuyama, A. and Okahara, M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 457(1990).
5. Zhu, Y.-P., Masuyama, A. and Okahara, M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 268(1991).
6. Zhu, Y.-P., Masuyama, A., Nagata, T. and Okahara, M.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 40, 473(1991).
7. 金泰成, 平尾俊, 池田 功; 日本化學會 第67春季年會講演豫稿集 I, p. 410(1994).
8. Jayasuriya, N., Bosak, S. and Regen, S.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5844(1990).
9. Nagawa, Y. and Regen, S.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7237(1991).
10. Fendler, J.H. and Fendler, E.J.: "Catalysis in Micellar and Macro molecular", Academic press, New York(1975).
11. Weber, W.P. and Gokel, G.W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlage KG, Berlin(1977).
12. Kuwamura, T. and Takahashi, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 617(1972).

13. Burczyk, B. and Weclas, L.: *Tenside Deterg.*, 17, 21(1980).
14. Weclas, L. and Burczyk, B.: *Tenside Deterg.*, 18, 19(1981).
15. Burczyk, B., Banaszczyk, M., Sokolowski, A. and Piasecki, A.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 65, 1204(1988).
16. Yamamura, S., Nakamura, M., Tanaka, K. and Takeda, T.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, 40, 104(1991).
17. Yamamura, s., Shimaki, K., Nakajima, T., Takeda, T., Ikeda, I. and Okahara, M.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 40, 16(1991).
18. Yamamura, S., Nakamura, M., Kasai, K., Sato, H. and Takeda, T.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 40, 1002(1991).
19. Ono, D., Tanaka, T., Masuyama, A., Nakatsuji, Y. and Okahara, M.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 42, 10(1993).
20. Wang, G.-W., Lei, X.-G. and Liu, Y.-C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 73(1993).
21. Jaeger, D.A. and Frey, M.R.: *J. Org. Chem.*, 47, 311(1982).
22. Jaeger, D.A. and Golich, T.G.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, 1550(1987).
23. Jaeger, D.A., Sayed, Y.M. and Dutta, A.K.: *Tetrahedron Letters*, 31, 449(1990).
24. Piasecki, A.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, 639(1992).
25. Ono, D., Yamamura, S., Nakamura, M., Takeda, T., Tanaka, T., Masuyama, A. and Nkatsuji, Y.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 42, 965(1993).
26. Ono, D., Masuyama, A. and Okahara, M.: *J. Org. Chem.*, 55, 4461(1990).
27. Ono, D., Masuyama, A., Tanaka, T. and Okahara, M.: *Tenside Surf. Det.*, 29, 6(1992).
28. Jaeger, D.A. and Ward, M.D.: *J. Org. Chem.*, 47, 2221(1982).
29. Jaeger, D.A., Ward, M.D. and Dutta, A.K.: *J. Org. Chem.*, 53, 1577(1988).
30. Cuomo, J., Merrifield, J.H. and Keana, F.W.: *J. Org. Chem.*, 45, 4216(1980).
31. Okamoto, Y., Iwamoto, N. and Takamuku, : *Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett.*, 2091(1984).
32. Okamoto, Y., Yoshida, H. and Takamuku, : *Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett.*, 569(1988).
33. Nyudo, T., Nakao, K. and Minami, E.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc.(Yukagaku)*, 28, 909(1979).