高級脂肪酸エステルと金属ナトリウムとの反応 (第 9 報)

 α -エレオステアリン酸メチルの Bouveault et Blanc 還元

福 島 正 敏*

Study on the Reaction of Higher Fatty Acid Esters with Metallic Sodium. IX.

Bouveault et Blanc Reduction of Methyl α -Eleostearate

Masatoshi FUKUSHIMA

Abstract

The fatty alcohol was prepared from methyl α -eleostearate by Bouveault et Blanc reduction which is quite different from the case of nonconjugated fatty acid esters. The yield of the fatty alcohol was only 83% of theory. The fatty alcohol was separated by liquid chromatography into dienoic (D-part) and trienoic (T-part) alcohols. The infrared absorbion curves of these two parts showed cis, trans conjugated diene and isolated trans ethylene, not corresponding to that of original methyl α -eleostearate. The ultraviolet absorbion curves of these two samples, entirely independent from that of the original ester, showed that D-part is mainly composed of conjugated diene and T-part contains less conjugation than D-part. The paper chromatography of oxidation products by potassium permanganate in acetone was studied for the purpose of determining the double bond position of fatty alcohols.

It came to conclusion that D-part is a mixture of 10,12-octadecadiene-1-ol and 11-octadecene-1-ol, and trienoic component of T-part is a mixture of some positional isomers, namely 9,12,15-, 9,12,14-, 9,11,13-octadecatriene-1-ol which were consequently formed by the shift of double bonds.

The mechanism of double bonds shift and isomer formation was discussed.

I. 緒 言

非共役成分を主体とする油脂あるいはエステルのナトリウム還元によって得られる高級アルコール中の二重結合は原料たるエステル中のそれとほぼ同じものと考えられ^{1)~4)} たが、著者⁵⁾ は前報においてリノール酸列以上のエステルの還元においては非共役二重結合の一部は共役化の反応を通して多少とも変化を受けるものであることを指摘した。したがって共役二重結合を有するエステルの還元においては二重結合はかなり大きな変化を受けられるものと考えられる。

これらのエステルの還元について最初、Vavon⁶⁾ は 1 個の二重結合が飽和されるものとし、これを確認するため川合⁸⁾ はアミルアルコールを還元用アルコールとしてキリ油を還元し、得られた高級アルコールの水素価より二重結合 1 個が減少することを認めた。これにより α -エレオステアリン酸はナトリウムとアルコールによって 1 個の二重結合が飽和されるものと考えられている。また Kuhn ら⁷⁾ は共役酸を水中に分散させ、3~4% のナトリウムアマルガムを滴下して二重結合との反応を行な

せ、過マンガン酸カリウムによる酸化生成物を調べ、これによって二重結合の位置を決定して現在なお信んじられている有益なデータを発表した。これは 2,4,6,8-オクタテトラエン酸 $\rightarrow$ 3,5,7-オクタトリエン酸, 2,4,6-オクタトリエン酸 $\rightarrow$ 3,5-オクタジエン酸のようにナトリウムはそれぞれ 1,8; 1,6-付加を起こし、ソルビン酸の場合にはこの反応に類似したジエンの 1,4-付加と同時に、 α, β 二重結合への付加を起こし、3-ヘキセン酸と 4-ヘキセン酸をともに生成するというものである。したがってこれら共役酸エステルの還元においてはカルボキシル基の還元と同時に上記の二重結合の反応が起こり、二重結合の 1 個少ないアルコールを得ることになり、その後の研究によって Kuhn ら⁷⁾ の報告を裏付けるキリ油⁹⁾ およびソルビン酸⁹⁾ の還元結果が発表されている。これらの結果は共役二重結合の行なう主反応を示すことに間違いはないと思われるが、その後今日までこれ以上の詳細な報告は行なわれていない。

著者はキリ油の主成分たる α -エレオステアリン酸のメチルエステルを還元し、生成する高級アルコールの成分を詳細に検討することによって Bouveault et Blanc 還元に伴う共役トリエンとナトリウムとの反応をより明確にすることができたのでその結果を報告する。

* 日本曹達株式会社二本木工場 (新潟県中頸城郡)
Nihongi Plant, Nippon Soda Co., Ltd.

II. 実 験 の 部

シナキリ油より得た α -エロステアリン酸をメチルエステル化し、これを前報⁹⁾と同様に還元し、収得した粗アルコールを液体クロマトグラフィーによって精製すると同時に、不飽和度の異なる二つの部分に分離し、それらの吸収スペクトルを測定すると同時に、過マンガン酸カリウムの中性溶液にて酸化して得た脂肪酸のペーパークロマトグラフィーによって各成分中の二重結合の位置を推定した。

1. 試料の調製

シナキリ油 (S.V. 206.3, A.V. 3.6, I.V. 163.5) 200 g をのアルコールカリ液にてケン化して得た脂肪酸を Thomas, Thomson の方法¹⁰⁾で処理し、得られた粗 α -エロステアリン酸を 99% エタノールより 4 回再結晶した。(冷却温度 3°C) 再結晶によって得た脂肪酸は N.V. 197.7, mp 47°C であって当然 α 型と思われる。収量 89 g。これを塩酸メタノール溶液で常法に従ってエステル化し、活性炭にて脱色して後、 α -エロステアリン酸メチルを得た。脂肪酸の製取およびそのエステル化は黒塗りのフラスコを用い、操作はすべて窒素気流中で行なった。メチルエステルの特性値、 n_D^{20} 1.5065, S.V. 192.7 (理論値 191.9), A.V. 0.2, I.V. (迅速法) 172.7 (理論値 260.7), H.V. 205.8 (理論値 206.8) ただし H.V. はパラジウム触媒法による水素価である。

2. 還元および結果

α -エロステアリン酸メチルの還元は前報⁵⁾記載の方法と同様であるが、ガラス器具は黒塗りのものを使用し、光を遮断して行なうと同時に容器の空間部分はすべて窒素にて置換した。得られた粗アルコールを蒸留法によって精製すると、高級アルコールの分解および重合が起こるので、この実験は粗アルコールの特性値の測定に止めた。

メチルエステル 20 g を用い、金属ナトリウムの使用量はエステル 1 mol 当たり 4 mol および 4.8 mol とし還元用アルコールは第三アミルアルコール (略号 tAA) を用いた。実験結果を表-1 に示す。

α -エロステアリン酸メチルの還元は他のエステルに比べて高級アルコールの収率が低く、比較的多量のエステルおよび脂肪酸を含有する。この脂肪酸の除去はリノレン酸メチルの場合に比較してやや困難であり、粗ア

ルコールはかなり高い酸価を示した。またヨウ素価および水素価はそれぞれの理論値 287.3, 229.8 に比較して相当低い値を示し、二重結合の変化が起こることが明らかである。

3. 生成粗アルコールの液体クロマトグラフィー

粗アルコールの精製を目的として液体クロマトグラフィーを検討した。すなわちアルミナを吸着剤とし、展開溶媒には精製四塩化炭素およびメタノールの 2 種類を使用した。吸着柱は径 25 mm, 高さ 350 mm のものを用い、150~200 メッシュのクロマトグラフ用アルミナを充填し、これに粗アルコール 4 g を四塩化炭素 30 cc に溶解した溶液を吸着させ、最初四塩化炭素を用い、50 cc 宛 12 回、続いて精製メタノールにて 10 回溶出を行ない、高級アルコールの分離精製を行なった。その後の分析を考慮し、アルミナの充填密度を同一に調製した 2 本の吸着柱を使用して同時に行ない、両吸着柱の同一回数の溶出分を合併して溶媒を留去し、各回の溶出量を測定した。この操作も光を遮断して窒素気流中で行なった。

表-1 の UR-51 粗アルコールをエタノールカリ液にて再度アルカリ精製し、エーテルをやや多量使用して抽出して得た酸価 0.1 のものを供試試料とした。これは夾雑する脂肪酸のアルミナに対する吸着性が大きく、アルコール分を高収率で取得する場合に操作を妨害すると考えたからである。この結果を図-1 に示した。図中の溶

試 料: UR-51 粗アルコール (アルカリ精製後) 4.000 g × 2, 25°C
全溶出量: 7.7914 g

図-1 生成粗アルコールの液体クロマトグラフィー

出回数は溶媒 50 cc 宛の回数を示したもので、最初より 12 回までは四塩化炭素にて行ない、つぎの 10 回をメタノールで行なった。四塩化炭素を使用した場合には溶出量はきわめて少なく、アルコールの溶出はメタノールによ

表-1 α -エロステアリン酸メチルの還元

実験 No.	原 料 (m mol)			水 素		脂 肪 酸		粗 ア ル コ ー ル						収率 %
	エステル	tAA	Na	cc**	%**	g	N.V.	g	OH.V.	S.V.	A.V.	I.V.	H.V.***	
UR-51	68.7	140.8	274.8	208	6.8	0.43	189.1	17.71	181.8	17.8	8.6	180.2	173.2	83.5
UR-52	68.7	140.8	329.8	211	6.7	0.86	192.4	17.09	198.0	10.3	6.7	178.2	167.4	87.5

注) * 標準状態, ** 対ナトリウム, *** パラジウム触媒法

って可能となる。この結果より UR-51 の粗アルコールは $A \rightarrow C$, $C \rightarrow G$, $G \rightarrow I$ の三つの成分よりなることが推定される。 $A \rightarrow C$ はアルミナに対する吸着の最も弱い部分であって、ABC を合併して、OH.V. を測定した結果 12.4 であり、おそらくエステルと思われる。メタノールによって初めて溶出される部分がアルコールであると考えられるが、四塩化炭素によって少量宛溶出する $C \rightarrow D$ の部分は EFG と合併し、また HI の二つの部分を合併してそれぞれの特性値を求めた。これを表-2 に示した。

表-2 溶出分の特性値 (UR-51 使用)

溶 出 分	溶出量 (g)	溶出率 (%)	n_D^{25}	OH.V.	H.V.
$C \rightarrow G$	3.5457	44.3	1.4791	203.1	138.0
$H \rightarrow I$	3.1633	39.6	1.4832	210.6	208.7
(粗アルコール)	—	—	—	181.8	171.2

すなわち α -エロステアリン酸メチルの還元アルコールは不飽和度の異なるアルコールの混合物であり、アルミナに対する吸着性の高いものは不飽和度が高いことがわかる。トリエンアルコールの理論水素価は 229.8 であるから $C \rightarrow G$ はジエンアルコール、 $H \rightarrow I$ はトリエンアルコールを主成分とするもので、 α -エロステアリン酸と構造的に対応するアルコールが存在するとすれば $H \rightarrow I$ 中にあるものと思われる。

4. 還元アルコール成分の検索

Kuhn ら⁷⁾ の説を信頼すれば $C \rightarrow G$ 部分の主成分は共役トリエンに対してナトリウムが 1,6-付加することによって生成したアルコールであると考えられるが、本還元においては同時にかなり多量のトリエンアルコールが残存しており、これに関してさらに検討を進める。

(1) 吸収スペクトルによる観察

まず原料の α -エロステアリン酸メチルと対照して紫外線吸収スペクトルを測定した。これは島津 QB-50 型光電光度計 (水素放電管) を用い、230 m μ の波長域における蒸留水に対する光学密度 0.05 以下の精製イソオクタンを溶媒として行なったものである。この結果を図-2 に示した。これによると α -エロステアリン酸メチルはほとんど純粋の共役トリエン酸よりなることが明らかであるが、 $H \rightarrow I$ 部分中に共役トリエンはきわめて少なく、共役ジエンの含有率の方が大きい。補正吸光係数より含有率を計算すると共役ジエン 30%, 共役トリエン 2% という結果を得る。これに対して $C \rightarrow G$ 部分は 64% の共役ジエンを含有する。 $H \rightarrow I$ 部分は明らかにトリエンアルコールであるから、 α -エロステアリン酸メチルは還元によってその二重結合は移動し、生成物中のトリエンアルコールは原料エステルに対応する 9, 11, 13-オクタデカトリエン-1-オールでないことが明らかである。

A: α -エロステアリン酸メチル 0.00545 g/l
B: $C \rightarrow G$ 部分 0.01051 g/l
C: $H \rightarrow I$ 部分 0.01936 g/l

図-2 α -エロステアリン酸メチルおよび還元アルコールの紫外線吸収スペクトル

またこれを赤外線吸収で観察した結果は図-3 のとおりである。装置は光研複光束式であり、NaCl プリズムを用い二硫化炭素溶液中で測定したものである。この結

A: α -エロステアリン酸メチル 98.90 mg/cc
B: $C \rightarrow G$ 部分 102.23 mg/clc
C: $H \rightarrow I$ 部分 98.60 mg/clc

図-3 α -エロステアリン酸メチルおよび還元アルコールの赤外線吸収スペクトル

果によると原料エステルは Pashe¹¹⁾の測定結果と一致した doublet 吸収 (10.07, 10.36 μ) を示しているが還元アルコールの二つの部分の吸収はこれとはやや相違し, 10.15, 10.36, 10.56 μ に吸収を示す。かつ C $\rightarrow$ G 部分は H $\rightarrow$ I 部分に比較して大きな吸収強度を有することがわかる。紫外線吸収スペクトルより前者は共役ジエンを主とし, 後者の場合, その含有率は 30% にすぎないから, この赤外部の吸収曲線は全体的に共役ジエンによってその波形が決定されるように考えられる。この吸収位置は前報⁵⁾の脱水ヒマシ油アルコールに近似するものであって, これらの観察結果より 10.15 μ と 10.56 μ はシス-トランス共役ジエンの doublet 吸収¹²⁾ であり, 10.36 μ は単独トランスではないかと考えられる。かくて C $\rightarrow$ G 部分はこの共役ジエンを有するアルコールと単独トランスを有するものより成ると推定される。また H $\rightarrow$ I 部分は 30% の共役ジエンを含むから本図に現われた吸収はこの共役ジエンによる影響が相当大きなものではないかと考えられる。ただし 3 個の二重結合を含むことを考えると, 本測定のみでは十分な結論は得られない。

(2) 過マンガン酸カリウム中性溶液による酸化

前記の C $\rightarrow$ G, H $\rightarrow$ I の二つの溶出分はそれぞれジエン, トリエン系のアルコールを主成分とすることは表-2 より明らかであるが, 水素価よりみて前者はジエンに少量のモノエンを混合したもの (計算上, モノエン 19%, ジエン 81%), 後者はトリエンに少量のジエンを混合したもの (計算上, ジエン 25%, トリエン 75%) と考えられる。これを過マンガン酸カリウムのアセトン中性溶液で酸化し, 生成物をペーパークロマトグラフィーによって検索した。

試料約 0.5 g をとり, アセトン 20 cc に溶解し, 試薬の過マンガン酸カリウム 7 g を加え, 10 hr 還流煮沸しアセトンを留去後蒸留水 25 cc を加え, 亜硫酸ガスを通じて過剰の過マンガン酸カリウムを還元し, 沈殿および油状物質をろ過し, 水洗し, 洗液をロ液と合併する。ロ紙上の油状物質はエチルエーテルにて抽出し, エチルエ

表-3 過マンガン酸カリウムによる酸化生成物

溶 出 分	試料 (g)	A ₁ (g)	A ₃ (g)	A ₂ (g)	A ₄ (g)
C $\rightarrow$ G	0.5132	0.3030	0.1876	0.1765	0.0024
H $\rightarrow$ I	0.4103	0.2020	0.1238	0.2109	0.0601

ーテルを留去後, 石油エーテル 3 cc に溶解し, -5°C に 1 昼夜放置して析出する結晶を分離した。A₁ 石油エーテルを留去してその残分を捕集した。A₃ 水層はエチルエーテルにて抽出し, エチルエーテルを留去後石油エーテルに溶解し, 同様に冷却して析出する結晶を分離した。A₂ 石油エーテルを留去して残分を捕集した。A₄ 生成物の収量を表-3 に示す。

二塩化基酸のペーパークロマトグラフィー¹³⁾

試料, A₁, A₂ のアンモニウム塩 展開溶媒, 容積比 78:22 のエタノール, 1 N-アンモニア水の混合液 呈色剤, ブロムクレゾールグリーン 0.1% エタノール溶液 ロ紙, 東洋濾紙 No. 2, 22×40 cm 方法, 一次元上昇法(26°C)

一塩基酸のペーパークロマトグラフィー¹⁴⁾

試料, A₃, A₄ のアンモニウム塩 展開溶媒, 15N-アンモニア水を飽和させる n-ブタノール 呈色剤, ブロムクレゾールグリーン 0.1% エタノール溶液 ロ紙, 東洋濾紙 No. 2, 2×40 cm 方法, 一次元上昇法(24°C)

測定結果を表-4, 5 に示した。すなわち C $\rightarrow$ G 部分は 3 種類の二塩基酸と 2 種類の一塩基を検出するので, この中に存在する二重結合は 10, 11, 12 の三つの位置にあるものと考えられ, 10, 12-オクタデカジエン-1-オールと 11-オクタデセン-1-オールの混合物ではないかと思われる。

表-4 C $\rightarrow$ G 酸化生成物のペーパークロマトグラフィー

二 塩 基 酸				一 塩 基 酸			
A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
R _f	該当成分	R _f	該当成分	R _f	該当成分	R _f	該当成分
0.06	C ₂	0.06	C ₂	0.45	C ₆	測定せず	
0.89	C ₁₀	0.89	C ₁₀	0.57	C ₇		
0.96	C ₁₁	0.96	C ₁₁	—	—		

表-5 H $\rightarrow$ I 酸化生成物のペーパークロマトグラフィー

二 塩 基 酸				一 塩 基 酸			
A ₁		A ₂		A ₃		A ₄	
R _f	該当成分	R _f	該当成分	R _f	該当成分	R _f	該当成分
0.06	C ₂	0.06	C ₂	0.35	C ₅	0.17	C ₃
0.15	C ₃	0.15	C ₃	0.42	C ₆	0.26	C ₄
0.80	C ₉	0.79	C ₉	—	—	0.35	C ₅
0.90	C ₁₀	0.89	C ₁₀	—	—	0.43	C ₆

また H $\rightarrow$ I 部分は二塩基酸, 一塩基酸とも 4 種類が検出され, 前者に比較してかなり複雑である。H $\rightarrow$ I 部分の酸化生成物より検出された酸の種類によってつぎの結論を導くことができる。

- (i) C₃ 二塩基酸は非共役二重結合の存在を示す。
- (ii) C₇, C₈ 二塩基酸が存在しないことは 9 位の二重結合は水酸基側に移動しないことを示す。
- (iii) C₃, C₄ 一塩基酸の存在は 13 位の二重結合が水酸基と逆方向に移動することを示す。
- (iv) C₁₀ 二塩基酸, C₆ 一塩基酸の存在は 10 位および 12 位に二重結合が移動していることを示す。

前記のようにこの試料は水素価の値だけからではジエンアルコールを約 25 % 含有することになるので, (iv) に示した二つの酸は 1, 6-付加の結果生成した C $\rightarrow$ G 部分中の 10, 12-オクタデカジエン-1-オールの混入によるためとも思われる。

以上の結果、 α -エレオステアリン酸の還元によって得られるアルコールは二重結合が水酸基と逆方向に移動した結果生ずる種々の位置異性体の混合物と考えられる。かくてこのアルコールはモノエン系、ジエン系、トリエン系の不飽和アルコールの混合物であり、モノエン系は主として 11-オクタデセン-1-オールであり、吸収スペクトルより主としてトランス型と思われる。ジエン系は 10,12-オクタデカジエン-1-オールであり、主としてシストランス共役ジエンである。これに対しトリエン系は数種類のアルコールの混合物であって、 α -エレオステアリン酸に対応する 9,11,13-オクタデカトリエン-1-オールはきわめて少なく、相当量の非共役二重結合を生ずるものと思われる。

III. 考 察

本実験において使用した液体クロマトグラフィーによると α -エレオステアリン酸メチルの還元アルコール中より不飽和度の異なる二つの部分を不完全ながら分離したことは事実であり、それぞれに対する吸収スペクトルと過マンガン酸カリウムによる酸化によって還元アルコールの組成についてかなり明快な解答が得られると同時に、高級アルコールの収率が非共役酸エステルの還元の場合より低い理由を理解することができる。これは一つに二重結合に対するナトリウムの反応に基因するものである。

本実験の結果によって得られる結論を要約するとつぎのようになる。

(i) 二重結合の消滅する反応はつぎの過程に従って進行する。

(ii) 二重結合は水酸基と逆方向に 15 位まで移動するが、9 位の二重結合は相当に移動しにくく、せいぜい 10 位までである。この場合、10 位への移動は前記諸実験の範囲においてその可能性は考えうる。

(i) は Kuhn ら⁷⁾ が示した共役トリエンに対するナトリウムの 1,6-付加が正しいものであることを吸収スペクトルおよび酸化生成物の検索の上から証明したものであり、同時にこれが (1) のような逐次反応の形で進行するものであることを示している。(ii) はナトリウムの 1,6-付加の場合にみられる二重結合の移動とはまったく異なる様式に従う移動が行なわれることを示すが、これは Ingold ら¹⁵⁾ の提案機構に類似するものと考えられる。すなわち、

したがって炭素陰イオンの生成が共役トリエンの左側で起これば、この二重結合は左側に一つずつ移動することになる。しかるに 表-5 によればスベリン酸とピメリン酸がまったく生成していないので、二重結合が右側に移動することはないように思われる。すなわち α -エレオステアリン酸の 8 位の炭素は還元の際して陰イオンになりにくいものと推定される。

二重結合の移動が (1), (2) 式に従って一様に行なわれるならば 表-2 の H $\rightarrow$ I 部分は相当量の共役トリエンを含むはずであるが、図-2 より明らかなように共役トリエンはきわめて少ない。かつ 表-5 に示したとおり酸化生成物中にマロン酸を検出するから、二重結合の移動は共役トリエンがそのまま左側へ移るものではなく、二重結合の間隔が拡大されるものであって、9 位の二重結合は原位置に止まる可能性が強いように思われる。オイゲノールのアルカリ異性化はベンゼン核に近いメチレン基が炭素陰イオンを生ずると考えられ、 α -エレオステアリン酸エステルの還元においても二重結合の移動方向を決定する原因が存在するものと思われる。これはリノール酸のアルカリ異性化にみられるようにカルボキシル基の影響が二重結合部位に及ばず、このため二重結合が左右へ移動する確率が同一であるもの¹⁵⁾とは異なるものであるとは考えられない。かくて α -エレオステアリン酸の還元における二重結合の移動方向を決定する原因は還元すべき分子自体のケタールにあるものと考えられる。すなわち電子密度のかなり大きいケタールの中心炭素の影響が 8 位の炭素に及ぶのではないかと思われる。一方、炭化水素鎖の陰イオン化はアルコラート、ケタールなどの電場において強制され、これによってまず 15 位の炭素の陰イオン化が起るものであって、二重結合の移動が共役トリエンの全部に及ぶことは 8 位の炭素も陰イオン化することになるので、これが前記の理由から押えられる場合には二重結合の間隔は開く方向に移動することになる。このようにして二重結合の移動はつぎのように進むものと思われる。

Route 1

Route 2

または

Route 1 は 13 位の炭素が陰イオン化し、ついでこれより左側に移動して行く場合であり、Route 2 は 11 位の炭素から左側に移動する場合である。上式の諸反応中、酸化生成物と構造の関係を表示すると 表-6 のとおりである。

表-6 二重結合位置と酸化生成物

構 造	酸 化 生 成 物	
	二 塩 基 酸	一塩基酸
(A ₁₀) (A ₁₁) (A ₂₀) (A ₂₁)	C ₂ , C ₃ , C ₉	C ₄
(A ₁₂) (A ₂₃)	C ₂ , C ₄ , C ₉	C ₃
(A ₂₂)	C ₃ , C ₉	C ₃

C₄ 二塩基酸は酸化生成物中に検出されないで (A₁₂) (A₂₃) は考えられない。(A₁₀) (A₁₁) と (A₂₀) (A₂₁) は炭素陰イオンがプロトンと結合すれば同一の構造を与えることになる。前者は 9,11,14-オクタデカトリエン-1-オールであり、後者は 9,12,14-オクタデカトリエン-1-オールである。(A₂₂) は非共役である。

上記の考察と実験結果より α-エリオステアリン酸メチルの還元によって得られるアルコールはつぎのような組成のもとと推定される。

表-7 α-エリオステアリン酸メチルの還元アルコールの組成ならびに含有率の推定値

構 造	含 有 率		
	計 算 基 礎		% (Ca.)
Δ^{11}	C → G, H.V.	共役ジエン %	10
$\Delta^{10,12}$	C → G, H.V. H → I, H.V.	共役ジエン % 共役ジエン %	$\left. \begin{array}{l} 43 \\ 10 \end{array} \right\} 53$
$\Delta^{9,11,13}$	H → I	共役トリエン %	1
$\Delta^{9,11,14}$ $\Delta^{9,12,14}$	H → I, H.V.	共役ジエン %	6
$\Delta^{9,12,15}$	H → I, H.V.	共役ジエン % 共役トリエン %	30

表-7 に示した含有率は前報⁵⁾と同様の方法によって図-2 中に記載した吸光係数を基礎として算出した共役ジエンおよびトリエンの含有率と、C → G, H → I の二つの部分の収量ならびに水素価の値より推定したものであって、実験の性質上定量分析による結果ではなく、生成する異性体の量的傾向を示すのに止まることはもちろんである。

かくて著者の採用した還元条件下においては α-エリオステアリン酸メチルは還元によって Δ^{11} , $\Delta^{10,12}$ を生成する共役二重結合に対する従来知られたナトリウムの付加反応は約 60% 進行するのみであって、この反応にあずからない共役トリエンは主として二重結合の移動を起こし、 $\Delta^{9,12,15}$, $\Delta^{9,12,14}$, $\Delta^{9,11,14}$ などを生成する。すなわち

二重結合の移動方向は水酸基と逆方向であって、相互の間隔を開くことによってかなりの非共役結合を生成するものである。したがって本還元によって α-エリオステアリン酸と構造的に対応する高級アルコールを合成することはほとんど不可能であり、水素化アルミニウムリチウムによる還元が α-および β 型のエリオステアリンアルコールを与える¹⁷⁾のと比較してかなり異なるものである。

IV. 総 括

従来著者が行ってきた還元方法によって α-エリオステアリン酸メチルを還元した場合、高級アルコールの収率は 83% であって、生成するアルコールについて検討を加えた結果、つぎの結論を得た。

(i) 粗還元アルコールを液体クロマトグラフィーによってそれぞれジエンおよびトリエンアルコールを主成分とする二つの部分に分離し、その特性値を求めた。

(ii) 液体クロマトグラフィーによって得た二つの溶出分の 9.5~11.0 μ 域の赤外線吸収スペクトルを測定し、シス-トランス 共役ジエンと単独トランスエチレンが存在することを認めた。かつこの吸収曲線は原料エステルのそれとはまったく対応しない。

(iii) 同一試料を紫外線吸収スペクトルにて検討し、ジエンアルコールを主としたものは共役ジエン 64%, トリエンアルコールを主としたものは共役ジエン 30%, 共役トリエン 2% を含むこと、および両試料の吸収曲線が原料エステルのそれと対応しないことを認めた。

(iv) 同一試料を過マンガン酸カリウムのアセトン中性溶液によって酸化し、その酸化生成物のペーパークロマトグラフィーより、ジエンアルコールの成分は 10,12-オクタデカジエン-1-オールと 11-オクタデセン-1-オールであり、トリエンアルコール中には $\Delta^{9,11,13}$ はきわめて少なく、大部分は二重結合の移動によって生じた $\Delta^{9,12,15}$, $\Delta^{9,12,14}$, $\Delta^{9,11,14}$ よりなる位置異性体の混合物である。

上記の結果より二重結合の移動機構を考察し、生成するアルコールの組成を推定し、従来の研究によって証明されているナトリウムの付加反応は約 60% 進行するのみであって、この反応にあずからない共役トリエンは水酸基と逆の方向に移動し、二重結合の間隔を開くものであることを指摘した。

本研究の発表許可をいただいた日本曹達株式会社 社長大和田 徳二氏、紫外線吸収スペクトルで御援助いただいた日本曹達株式会社高岡工場小田伸彬博士、実験に御協力願った橋沢晃君に感謝の意を表する。
(昭和 36 年 5 月 22 日受理)

文 献

- 1) 外山, 工化, **27**, 468 (1924)
- 2) 辻本, 同誌, **28**, 330 (1925)
- 3) 川合, 日化, **49**, 227 (1928)

- 4) 益山, 農化, **20**, 524; 622 (1952)
- 5) 福島, **10**, 635(1961)
- 6) G. Vavon, *Comptes rendus*, **183**, 229 (1926)
- 7) R. Kuhn M. Hoffner, *Ber.*, **65**, 170 (1932)
- 8) V.L. Hansley, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 55 (1947)
- 9) 湯川, 花房, 日化, **76**, 572 (1955)
- 10) A.W. Thomas, J.C. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 898 (1934)
- 11) R.F. Pasche *et al.*, *J. Am. Oil Chemist' Soc.*, **30**, 97 (1953)
- 12) J.E. Jackson *et al.*, *ibid.*, **29**, 229 (1952)
- 13) A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **58**, 401 (1956)
- 14) E.P. Kennedy, H.A. Baker, *Anal. Chem.*, **23**, 1033 (1951)
- 15) C.K. Ingold *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1477
- 16) 福島, 本誌, **9**, 473 (1960)
- 17) S.P. Ligthelm *et al.*, *ibid.*, **1950**, 3187

銅・クロム・マンガン酸化物触媒の性能について (第10報)

水素と一酸化炭素との混合ガス中に含まれる 微量アセチレンの水添について

工 静 男*・橋 本 利 夫*

Studies on the Activity and Selectivity of the Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalysts. X.

On the Hydrogenation of the Small Amount of Acetylene contained
in a Mixture of Hydrogen and Carbon Monoxide by the Copper-
Chromium-Manganese Oxide Catalysts

Sizuo TAKUMI and Toshio HASHIMOTO

Abstract

The authors have studied on the hydrogenation of acetylene contained in a small amount in a mixed gas of hydrogen and carbon monoxide ($H_2 : CO = 2 : 1$) using copper-chromium-manganese oxide catalyst of granular form.

It is found that the acetylene is completely hydrogenated to ethylene, ethane and other hydrocarbons, such as butene and but butane, none of the carbon monoxide being hydrogenated to methane at the temperatures between 80~200°C and S.V. (space velocity) 1,000 to the volume of the catalyst.

1. ま え が き

ザクセ法¹⁾として知られているメタンの不完全酸化によるアセチレンの製造法は、アセチレンとともに生成する水素および一酸化炭素が以下に記すようにそのままメタノールの合成に適した割合となるため、メタノールの合成と関連させたザクセ法によるアセチレンの製造は、ヨーロッパ、アメリカにおいては、すでに工業化されており、わが国においても関心の持たれるプロセスとなっている。メタンよりザクセ法による生成ガス組成は $C_2H_2 : 7 \sim 8\%$; $H_2 : 60 \sim 65\%$; $CO : 25 \sim 26\%$; $CO_2 : 3 \sim 4\%$; $CH_4 : 3 \sim 4\%$ である。生成ガスよりアセチレンの分離には、ザクセ法ではジメチルホルムアルデヒド、その他メタノール、液安を溶剤としたアセチレンの溶剤吸収法によっているが、アセチレンを分離した残ガス中にはなお微量のアセチレンが存在する。微量アセチレンの分離

法としては、接触水素添加法が最も簡単なる方法であるが、この水添工程に使用される触媒として最も望ましいものは、アセチレンのみの水添が完全であり、CO の CH_4 への水素化反応を生起させない選択性を有するものである。

よって、本報においては、前報に記したものと同一の銅・クロム・マンガン酸化物粉末 (KW-1) を成形した KW-11 および KW-12 を用い、触媒の活性および選択性に関する実験を行なった結果を記す。

2. 実 験 方 法

1. 試料ガスの組成

本実験に使用した試料のガス組成は $H_2 : 66\%$; $CO : 33\%$; $C_2H_2 : 1\%$ とした。

2. 触 媒

銅・クロム・マンガン酸化物粉末 (KW-1) を成形した KW-11 および KW-12 とした。

3. 生成ガスの分析法²⁾

* 日揮化学株式会社 (東京都千代田区大手町)
Nikki Chemical Co., Ltd.