した。この方法では塩素の溶解が完全に行なわれ、副生物であるエチレンジクロリドの生成が少なく 95% 以上の高収率で製造することができる。

(2) 水平式脱塩酸装置および底部網入横型反応器を使用して消石灰を脱塩酸剤とするエチレンオキシドの製造における条件の検討を行なった。デフレッグメーター出口温度は 75~85°C が最適であること、吹込水蒸気量は前者では 20 倍量を要するのに対し、後者では 3~5 倍量で済むこと、反応液の滞留時間は前者で 40 min が最適であるのに対し、後者では 5 min でよいことなどを見出した。したがって底部網入横型反応では副材料費、処理能力の点で有利であり、さらに収率も 95% が得られるから工業化には非常に有利であると考えられる。

(3) エチレンオキシドの加水分解によるエチレングリコールの製造においては硫酸触媒法、イオン交換樹脂触媒法および高温加圧法につき検討し、グリコールの収率に最も影響を与えるものは原料のエチレンオキシドの

濃度である。触媒として硫酸を使用すると初めに使用した硫酸の濃度に比例して中和されない結合硫酸が残り、イオン交換樹脂を触媒とした場合には反応性悪くグリコールの収率は 30~60% にとどまる。加圧法においては温度 210°C 以上とし 10 kg/cm² 以上の加圧下で行なえば容易に加水分解ができることを確認した。

(昭和 36 年 2 月 27 日受理)

文 献

- 1) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1416 (1919); H. Tropsh, R. Kassler, *Mitt. Kohlenforsch. Inst. Prag.*, **1**, 16-42 (1931)
- 2) W.G. Domask, K.A. Kobe, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 680 (1954); *FIAT Final Report*, No. 874 (1947)
- 3) *U.S.*, 2, 236, 919 (1941); 1, 641, 710 (1927); 1, 875, 312 (1932); 2, 228, 431 (1941); 2, 255, 411 (1941); 2, 325, 576 (1943); *Ger.*, 416, 606 (1925); *Fr.* 847, 406 (1939); *Bel.* 448, 518 (1943)
- 4) Gartshore, J.F.C., *BIOS Final Report*, No. 360, Item 22 (1945)

高級脂肪酸エステルと金属ナトリウムとの反応 (第 7 報)

オレオイン, *sym*-ジヘプタデセニルエチレン
グリコールの合成ならびに性状

福 島 正 敏*・下 飼 勝 次 郎*

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

Preparation and Properties of Oleoin and *sym*-Diheptadecenylethyleneglycol

Masatoshi FUKUSHIMA and Katsujirō SHIMOKAI

Abstract

The unsaturated acyloin corresponding to oleoin was prepared from methyl oleate by the reductive condensation reaction with metallic sodium. Oleoin could be reduced by lithium aluminium hydride or aluminium iso-propoxide, giving unsaturated α -glycol which corresponds to *sym*-diheptadecenylethyleneglycol.

The properties of both compounds compared with saturated products were discussed.

I. 緒 言

著者ら¹⁾はさきにカブロン酸よりパルミチン酸までの飽和脂肪酸メチルエステルを金属ナトリウムによって還元し、純粹のアシロインを合成し、さらにこれを接触還元して α -グリコールを得²⁾、それぞれの性状を明らかにした。この結果、高級 α -グリコールはその長鎖アルキル

基のため熱的にもかなり安定な物質であることがわかり、脂肪酸を原料として簡単に誘導しうるジオールとしてその応用を考える価値があることを示唆した。

本研究は天然油脂の重要成分たるオレイン酸より出発したアシロイン、すなわちオレオインの合成と、その選択的還元によって得られると予想される不飽和の対称型二置換エチレングリコールの合成とその性状に関するものである。第 5 報²⁾においては飽和アシロインの還元にはラネーニッケルによる接触還元を行なったが、本研究に

* 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.

においては二重結合を残存させる目的で水素化アルミニウムリチウムおよびアルミニウムイソプロポキシドを使用し、これによって *sym*-ジヘプタデセニルエチレンジリコールに相当する物質を得ることができた。

II. 実験の部

オレイン酸メチルを原料としてオレオインを合成し、この 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (略号, DNP) を誘導すると同時に、水素化アルミニウムリチウムおよびアルミニウムイソプロポキシドを用いて還元を行なった。

1. オレオインの合成

オレイン酸メチルの還元縮合は飽和酸メチルの場合と同様に行ないうると思えられるので、第4報の方法¹⁾によって実験した。すなわち市販オレイン酸メチルよりアセトン結晶法によって飽和酸分を除き、溶液を脱色炭にて精製し、 -10°C にてろ過、アセトンを留去して得たオレイン酸メチル (S.V. 188.3, I.V. 84.4, A.V. 0.1) を原料とし、この 149 g (0.5 mol) を同量のトルエンに溶解し、金属ナトリウム 23 g とトルエン 1,350 cc の dispersion 中に 110 min で滴下し、さらに 40 min かきまぜを続け、反応終了後、液を氷冷せる酢酸水溶液中に滴下して中和し、油層を分離する。2% 炭酸ナトリウム液、続いて温水にて洗浄する。希硫酸にて酸性となし、水洗、脱水後ろ過し、トルエンを留去して還元縮合物を得た。この収量は 131.5 g であった。

炭酸ナトリウム溶液は希硫酸にて中和し、エーテル抽出によってオレイン酸を回収した。

この還元縮合物 131.5 g 中にオレオインが存在すると思えられるので、この一部をとって 99% エタノールを用いて再結晶を行ない、 5°C にて結晶をろ過、 20°C で減圧乾燥した。実験結果を表-1 に、再結晶の結果を表

表-1 オレイン酸メチルの還元縮合

オレイン酸メチル (g)	還元縮合物 (g)	水 素		回収オレイン酸	
		(cc*)	(%**)	(g)	(N.V.)
149	131.5	426	3.8	11.2	181.3

注) * 標準状態, **対金属ナトリウム

表-2 還元縮合物の再結晶

試 料	使用量 (g)	99%エタノール (cc)	収 得 結 晶		
			結晶	収 量 (g)	mp ($^{\circ}\text{C}$)
還元縮合物	90	66	X 1	47.7	20°C にて半融状
X 1	47.7	120	X 2	33.9	27.5~29.5
X 2	33.9	210	X 3	28.2	29.3~29.9

表-4 オレオインのヨウ素価

反応時間 (min)	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
I.V.	96.7	99.1	105.6	111.9	119.8	127.5	137.5	141.3	142.1	142.0

-2 に示した。

X3 はかなり高純度のオレオインであろうと考えられる。この特徴を表-3 に示した。

2. オレオインの DNP

再結晶によって得られた上記の X3 の結晶を 1 g とし、これを 10 cc の 99% エタノールに溶解し、28 cc の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液 (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 12 g と塩化水素 21 g を 99% エタノール 300 cc に溶解したもの) を加え、1 hr 還流煮沸後冷却し、結晶をろ別。これを塩酸メタノール溶液、続いて 99% エタノールにて洗浄し、容積比 1:2 のクロホルムメタノール混合溶媒にて再結晶した。

X3 の結晶およびかくて得た DNP の特徴を表-3 に示した。

表-3 オレオインおよび DNP の特徴

オ レ オ イ ン			DNP	
mp $^{\circ}\text{C}$	29.3~29.9		mp $^{\circ}\text{C}$	95.6~96.8
OH.V.	105.6 (計算値 105.3)		N %	12.1 (計算値 12.5%)
I.V.	94.2 ^a (計算値 95.2)			
	106.0 ^b			
A.V.	0.1			

注) a 酢酸第二水銀の水酢酸溶液を添加した迅速法

b 暗所にて 1 hr 反応

c ジオレオイル, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COCOC}_{17}\text{H}_{33}$ の DNP としての計算値

オレオインは飽和の高級アシロインに比べ、かなり低融点の物質であって、その DNP は飽和のものと同様に 2 mol の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと縮合したものである。

3. オレオインのヨウ素価

オレオインのヨウ素価は測定条件によって異なった値が得られることが表-3 の結果より明らかである。すなわち、a に示した迅速法による場合には計算値に近い値を得るが、酢酸第二水銀を使用することなく、暗所に 1 hr 放置して反応させた場合、計算値より高いヨウ素価を示す。これはウィイス液によってオレオインの水酸基が酸化されるためと考えられる。これをさらに精査するため、試料 4 mmol (0.2225 g) を精ヒョウシウィイス液との反応時間のみを変え、通常のヨウ素価測定法にしたがって測定を行った。この結果、表-4 をおよび図-1 に示す。

これによるとオレオインのヨウ素価は 142 までの価をとりうる事がわかる。すなわちオレオイン 1 mol は、3 mol の塩化ヨウ素と反応する。したがって水酸基の被酸化性は飽和アシロインの場合¹⁾と同様であると考えら

図-1 オレオインのヨウ素価

れる。なお迅速法による場合はオレオイン 1 mol 当たり, 2 mol の塩化ヨウ素と反応するのみであって, この反応はほぼ選択的に進行するものと思われる。

4. オレオインの選択的還元

(1) 水素化アルミニウムリチウムによる還元

水素化アルミニウムリチウムは Brown³⁾ の方法によって調製した。すなわち, よく粉碎した水素化リチウム 0.8 g を金属ナトリウムによって脱水したエーテルに溶解し, これを試薬の塩化アルミニウム 2.4 g をエーテル 10 cc に溶解した溶液 2 cc を 20~30°C で 15 min で滴下し, 35°C にて 3 hr 反応後, この温度で塩化アルミニウム溶液全量を 45 min で滴下, さらに 2 hr 反応後, 一昼夜放置し, 空気になるべく触れないように塩化リチウムおよび未反応の水素化リチウムを分離した。この水素化アルミニウムリチウムの溶液は 36 cc である。

この溶液 1 cc に蒸留水を加え, 水素化アルミニウムリチウムを分解した場合, 発生する水素は標準状態に換算して 21.0 cc であった。水素化アルミニウムリチウムの加水分解は (1) 式に従うものとして計算すると, この溶液 1 cc 中に含まれる LiAlH_4 の活性分子の量はつぎのとおりである。

1 cc 中の LiAlH_4 $21.0 \times 1,000 / 22,412 \times 4 = 0.2342$ mmol

塩化カルシウム管にて湿気を遮断した四つ口フラスコに上記の溶液 24 cc を入れ, エーテルを追加して 50 cc となし, 外部を氷冷して表-2 の X3 結晶 6 g をエーテル 40 cc に溶解した溶液を 40 min にて加え, 2 hr かきまぜを続ける。内温 10~15°C, 反応後 8 cc の蒸留水を加えて生成物を加水分解する。ついで 10°C 以下にて 10% 希硫酸 1 cc を加え, リチウムおよびアルミニウム

を溶解する。エーテル溶液を水洗, 脱水後蒸留し, 5.71 g の粗結晶を得た。これを 99% エタノールより再結晶した。その収量は 3.74 g である。この結晶の特数は表-5A のとおりであり, 明らかに *sym*-ジヘプタデシルエチレングリコールと考えられる。

表-5A 結晶の特数 (水素化アルミニウムリチウム法)

mp (°C)	I.V.		OH.V.		[α] _D ²⁰
	実測値	計算値	実測値	計算値	
81.9~82.4	93.8	94.7	209.3	209.8	0

注) * 無水エタノールの飽和溶液

この還元はオレオイン中の 1 個のカルボニル基が水酸基に変化することによって進行することは当然であり, 一般のカルボニル化合物の還元と同様の機構に従うものと考えられる。

(2) アルミニウムイソプロポキシドによる還元

この反応は Organic Reaction 記載の方法⁴⁾に従った。すなわち表面をよく研磨したアルミニウム線 27 g を約 1 cm に切断し, 1 l の丸底フラスコに入れ, イソプロピルアルコール (生石灰にて還流煮沸後蒸留, bp 82.3~82.4°C) 300 cc と塩化第二水銀 0.5 g を加えて還流煮沸する。沸騰開始後試薬の四塩化炭素 2 cc を加え, 加熱を続ける。水素の発生の激しくなるころより外部を冷却し, 水素の発生がゆるやかになってから再び加熱し, 18 hr 反応を行ない, アルミニウムを完全に溶解させる。反応物をクライゼンフラスコに移して過剰のイソプロピルアルコールを蒸留し, ついで真空度 10 mmHg にてアルミニウムイソプロポキシドを蒸留した。

留出温度 129~132°C/10 mmHg

収量 182 g

表-2 に記した X3 の結晶 6 g, イソプロピルアルコール 120 g, アルミニウムイソプロポキシド 4.6 g を塔長 10 cm, 塔径 1.8 cm の充テン式精留塔を付けたクライゼンフラスコに入れ, 水浴にて加熱し, 反応によって生成するアセトンのみを系外に留去する。アセトンの留出終了後, イソプロピルアルコールを蒸留し, 残分を 40°C に冷却して, 1:5 の希塩酸を徐々に加えて加水分解を行なう。ついで石油エーテルにて抽出, 水洗, 脱水後石油エーテルを留去し粗結晶 5.91 g を得た。これを

表-5B 結晶の特数 (アルミニウムイソプロポキシド法)

mp (°C)	I.V.		OH.V.		[α] _D ²⁰
	実測値	計算値	実測値	計算値	
82.3~82.9	93.5	94.7	208.6	209.8	0

注) * 無水エタノールの飽和溶液

99%エタノールにて再結晶した結果、収量は 4.02 g であった。この特数を表-5 B に示した。

この反応は、カルボニル基の Meerwein Ponndorf 還元⁴⁾ に相当するものである。

このように水素化アルミニウムリチウムおよびアルミニウムイソプロポキシドによる不飽和アシロインの還元は不飽和ケトンの還元と同様、炭化水素鎖中の二重結合は変化を起すことなく不飽和 α -グリコールを与えるものと考えられる。またこの不飽和 α -グリコールは飽和アシロインの接触還元によって得られる飽和 α -グリコールと同様にその比旋光度は 0 であって、メソ体あるいはラセミ体の形で存在するものと思われる。

III. 総 括

(1) オレイン酸メチルを原料としてこれを還元縮合し、不飽和アシロインに相当するオレオインを合成し

た。

(2) オレオインは飽和アシロインと同様に 2 分子の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと縮合して結晶性の DNP を与える。

(3) オレオインは測定条件によって種々のヨウ素価を示すが、終局的には 3 mol の塩化ヨウ素と反応しうるものであって、水酸基の被酸化性は飽和アシロインの場合と同様である。

(4) オレオインは水素化アルミニウムリチウムあるいはアルミニウムイソプロポキシドなどの選択的還元剤によって不飽和 α -グリコールすなわち *sym*-ジヘプタデセニルエチレングリコールを与える。この α -グリコールはメソ体あるいはラセミ体として存在する。

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 佛二氏に感謝の意を表する。 (昭和 36 年 5 月 11 日受理)

文 献

- 1) 福島, 下飼, 本誌, **9**, 638 (1960)
- 2) 福島, 下飼, 本誌, **10**, 6 (1961)
- 3) W.G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1197 (1947)
- 4) A.C. Wilds, "Org. Reaction", vol. II, 198 (1944)

銅・クロム・マンガ酸化物触媒の性能について(第 9 報)

エチレン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*・武井文男*

Studies on the Activity and Selectivity of the Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalyst. IX.

On the Hydrogenation of the Small Amount of Acetylene contained in Ethylene with the Copper-Chromium-Manganese Catalyst

Shizuo TAKUMI, Toshio HASHIMOTO and Fumio TAKEI

Abstract

An experiment has been made on the hydrogenation of acetylene contained in a small amount in ethylene with the copper-chromium-manganese oxide catalyst.

It was proved that the catalyst has good selectivity, as follows:

Hydrogenation of ethylene has scarcely occurred until almost all the acetylene contained in ethylene has been hydrogenated to ethylene. But, when ethylene contains absolutely no acetylene, hydrogenation of ethylene occurs quite easily.

Optimum operation conditions are as follows:

Temperature: 200°C; S.V.: 1000; Ratio of hydrogen to acetylene: 2:1

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