のものは 268 m μ に吸収極大を示し ($E_{1\text{cm}}^{1\%}=506$), Liebermann 反応陽性であるが, ジギニトン 沈殿反応および Emmerie-Engel 反応は示さない。また赤外線吸収スペクトルおよびオキシムの生成からカルボニル基の存在が確認された。そしてこの物質は不安定で保存中に紫外線吸収スペクトルの変化を伴い, 268 m μ の吸光係数は減少し, 新たに 230 m μ に吸収極大を示す。

これらの性状, 性質はカルシフェロールに類似の点が多くみられるので, カルシフェロールを Oppenauer 酸化した生成物と比較検討したが同一物とは認められなかった。

本研究は 1959 年春から 1961 年まで工業技術院東京工業試験所での技術指導により実施, 一部を 1961 年 4 月日本化学会年会で講演した。

本研究に対し終始懇篤なご指導を賜った 第 5 部長, 土屋知

太郎博士および間室技官に深く謝意を表し, 発表を許可された一松社長と研究をご鞭撻下さった佐藤正典博士にお礼申し上げます。

なおドルフ偏光計による旋光度測定に加藤技官, カルシフェロールの試料を提供された河合製薬徳田氏, 理研ビタミン曾根氏の方々に感謝致します。(昭和 36 年 8 月 22 日受理)

文 献

- 1) 土屋, 間室, 東工試, **53** (6), 225 (1958)
- 2) W. Huber, O.W. Barlow, *J. Biol. Chem.*, **149**, 125 (1943)
- 3) R.N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5648 (1952)
- 4) "Organic Synthesis", **35**, 39 (1955)
- 5) R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 72 (1942)
- 6) A. Windaus, *Ann.*, **483**, 17 (1930); **493**, 188, 226, 259, 263, 492 (1932)
- 7) 金, 野口, 理研報, **12**, 271 (1932); **14**, 424 (1934)
- 8) 鷺見, 同誌, **8**, 228 (1929)

長鎖オレフィンの酸素酸化

酒 井 鎮 美*・石 井 義 郎*

Oxidation of Higher Olefine with Oxygen

Shizuyoshi SAKAI and Yoshio ISHII

Abstract

The rates of liquid-phase oxidation of *n*-dodecene with oxygen using benzoyl peroxide as initiator and the compositions of oxidation products have been studied.

At 120~140°C the oxidation of *n*-dodecene was easier than that of *n*-dodecane, and the concentrations of hydroxyl, peroxide and carbonyl groups were large even at the beginning of the oxidations, but concentration of carboxyl group was gradually increased up to about 25 mole% of *n*-dodecene used. The concentration of ester group became larger with time, and only about 60% of C=C double bond was consumed. Accordingly, oxygen would attack not only C=C double bond and its α -methylene group but also to the other methylene groups. At above 160°C, random attack of oxygen occurred. However, the compositions of products, in which the concentration of carboxyl group became to 25 mole% of dodecene used, were constant between 120 and 160°C.

In the oxidation of dodecene-1, large amount of CO₂, volatile acids and others were produced even at the beginning of oxidation. The liquid oxidation products contained about 25 wt % of carboxylic acid and about 75 wt % of unsaponifiable products containing α , β -unsaturated and saturated alcohols, ketones and aldehydes. Most of the carboxylic acids were keto-acids, hydroxy-acids and polymeric acids. The unsubstituted fatty acid part contained large amount of lower fatty acids having less than six carbon atoms, and the compositions of higher acids were in the order of C₈ $\approx$ C₁₁ > C₉ > C₁₀.

When heavy metal salt was used together with benzoyl peroxide, the rate of formation of various groups was different from the case of benzoyl peroxide as the sole initiator.

1 緒 言

不飽和脂肪酸の二重結合部を酸化し二塩基酸を製造す

* 名古屋大学工学部工業有機化学教室 (名古屋市中種区不老町) Faculty of Engineering, Nagoya University

る方法は従来オゾン酸化, アルカリ融解法などが報告されているが, 酸素酸化による方法については特許¹⁾を除いて見当たらないし, また酸化生成物もきわめて複雑で工業的価値のある化合物の収率は低い。この問題と関連してオレフィンの酸素酸化に関する基礎的研究は興味あ

るが、プロピレン、エチレンなど短鎖オレフィンについては多数の研究が報告されているのに対し、長鎖オレフィンに関しては報告がすくない。

本報では長鎖オレフィンの酸素酸化によるカルボン酸製造のモデル物質としてドデセンを使用し、過酸化ベンゾイル（以下 BPO と記す）を触媒として、常圧吹き込み法で酸素酸化を行なう場合のカルボキシル基、水酸基、カルボニル基、ペルオキシド基、エステル基などの生成速度に及ぼす反応温度、酸化ガス組成 ($N_2:O_2$)、重金属添加の影響を検討し、また酸化生成物の検討を赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーにより行なった結果、長鎖オレフィンの酸化は炭素-炭素二重結合およびその $\alpha-CH_2$ への酸素の優先的攻撃が主として起こるが、 $\alpha-CH_2$ 以外のメチレン基の攻撃も併行して起こり、複雑な生成物を生ずることを認めた。

2 実 験

2.1 試 料

ドデセン-x は等モルのドデカノールとホウ酸を 130~140°C, 2 hr かきまぜてエステル化して後 360~370°C で分解蒸留して得た粗製品を蒸留して調製した。bp 97.0~102.0°C/20 mmHg, ヨウ素価 149.0 [理論値 150.5], 収率 78%。なお二重結合の位置は主として α 位であるが一部は他の位置のものもあるゆえ、ドデセン-x と名付けた。ドデセン-1 はパルミチン酸ドデシル (mp 35.5~36.5°C) を 240~260°C, 600 mmHg で減圧分解蒸留後、精留した。bp 103.0~103.5°C/22 mmHg。ヨウ素価 150.0, 収率 77%。ドデカンはドデセン-x を常法で水添して調製した。ヨウ素価 0.1 以下。オレイン酸は牛脂オレイン酸をそのまま使用、ヨウ素価 89.5, 過酸化ベンゾイルはアセトンより再結晶して使用した。酢酸マンガンは市販品をそのまま使用した。

2.2 酸化方法

冷却器および温度計を付けた酸化塔（内径 4 cm, 長さ 30 cm, 硬質ガラス製）に試料のオレフィン 50 g を仕込み、所定温度として後、触媒の BPO を 0.50 wt % 加え、直ちに底面のガラスフィルターを通して酸化ガスを通じ、酸化反応を開始させる。酸化ガスは主としてポンベの酸素を飽和カセイソーダ水溶液および濃硫酸で洗浄して使用したが、一部の実験は一定の窒素を混合し使用した。

反応開始直後より炭酸ガスを生ずるゆえ、冷却器を通して出てくる廃ガスをバリタ水中に導き吸収させた。反応温度は加熱用油浴中の電熱器の電圧の調整および油浴を上下して $\pm 3^\circ C$ になるよう調節した。反応開始後適時酸化塔より反応液を抜き取り分析試料とした。

2.3 分析方法

カルボキシル基、エステル基はエタノール-カセイカ

リ法、水酸基は無水酢酸-ピリジン法、ペルオキシド基はヨウ素法、カルボニル基はヒドロキシルアミン塩酸塩法、不飽和結合は臭素-四塩化炭素法により測定した。

3 結果と検討

3.1 反応速度

オレフィンの酸素酸化は多数の複雑な素反応よりなりたっているゆえ、見掛けの速度を測定し、これから理論的に正確な検討をすることはできないが、反応中における種々の官能基の増減を測定することはオレフィンの酸素酸化に関する基礎的知見を得る方法として意義あるものである。

前記 2.2 の方法によるときは酸化反応中、一部の揮発性生成物および原料オレフィンが大過剰の酸化ガスとともに留出するが、その定数は反応塔中と大差ないので検討しなかったし、またバリタ水洗気ビン中にも多量の炭酸ガスおよび少量のアセトアルデヒド、酢酸などの低級酸が存在するゆえ、生成官能基の増減はこれらのすべてについて検討すべきであるが本節では反応塔中の試料についてのみ測定を行なった。

3.1.1 ドデセン-x, ドデカンおよびオレイン酸の酸化
反応温度 140°C, 20 l O_2 /hr・40 g オレフィンの条件で

図-1 ドデセン-x の酸化

図-2 ドデカンの酸化

図-3 オレイン酸の酸化

酸化した場合の官能基の生成または消失速度を 図-1~3 に示す。

ドデセン酸の場合、反応開始後 30 min ころは発熱激しくペルオキシド量は最大となるが、二重結合の減少量は比較的少なく、また初期反応ではカルボニル基と水酸基の生成量はほぼ等しく、したがって H.N. Stephens ら²⁾ のシクロヘキセンの酸素酸化と同様の機構で主として酸化されると考えられる。すなわち、

一方、K.R. Hargrave ら⁶⁾ はオクテンの 50°C における酸化で 67% の反応 (1) と 31% の反応 (4) が起こると報告している。

この種の C=C に対する O₂ の付加は、W. Reppe ら³⁾ によりコバルト塩を触媒とし 105~110°C でシクロオクテンを酸化する場合は生成物の 55~65% が (V) から生成すると考えられるエポキシ化合物であることを示し、また F.R. Mayo ら⁴⁾ はオレフィンの構造により (4) : (1) の比が変わることを示し、C₆~C₈ のシクロアルケンでは (4) が比較的多く、直鎖オレフィンでは (1) が主反応であると主張している。本報の実験条件下で仮に反応が起こり、(V) がエポキシドに変化したとしても、生成エポキシドは 100°C 以上の高温で遊離カルボン酸と共存することとなるため、直ちにグリコールまたはそのエステルとなるため⁵⁾ エポキシ基としては定量できなかった。したがって反応 (4) の起こる度合は反応生成物の炭素数分布より推定すべきものであり、この点は後

で検討する。しかし反応初期については前述の測定結果より考え、低級オレフィン酸化の場合⁶⁾ と同じく二重結合の α-CH₂ への O₂ の結合により主として進行すると考えるのが妥当であろう。

さらに水酸基は 3 hr で最大となり、以後高次酸化反応のため減少し、これに対してカルボニル基は反応初期よりかなり多く、かつ反応中の増減の度合は小であり、中間酸化生成物の役割を果すものと考えられる。カルボキシル基の生成はほぼ 5 hr で一定となり、エステル結合は時間とともに増加するゆえ、酸化時間を 5 hr 以上とするときは、生成酸を劣化させるだけであり、カルボン酸生成のための最適酸化時間はこの条件下では 5 hr 程度であり、生成酸の量 (遊離酸とエステルの和) は使用オレフィンとほぼ等モルである。

ドデカンの酸化速度は非常に遅く、かつドデセンの場合とは大変異なった現象を示す。ペルオキシドの生成は BPO を連鎖開始剤として添加しているにもかかわらずきわめて遅く、5 hr 経過後最大値となる。カルボニル化合物は反応開始直後より生成し、反応時間経過とともに増加するが、カルボキシル基およびエステル結合の生成は約 3 hr の誘導期間が認められ、この現象は飽和炭化水素酸化によるカルボン酸の生成はアルデヒドまたはケトンを経て進行するとする機構⁷⁾ を支持するものと考えられる。さらに上記誘導期間経過後、多量の二重結合の生成が認められるが、従来この点に関する報告は見当たらず興味深い現象である。

オレイン酸の酸化はドデセンの場合と類似の現象を示すが、反応はドデセンより遅く、またドデセンと異なり反応時間とともにカルボニル基量は増大し、二重結合減少量に比べて、カルボニル、カルボキシルおよびエステル基の生成量は非常に大きく、α-CH₂ 以外のメチレン基への攻撃が起こりやすいことを示している。

3.1.2 官能基生成速度に及ぼす酸化温度の影響

0.5% BPO を酸化開始剤とし、20 l O₂/hr・50 g の酸

図-4 過酸化物生成速度

図-5 水酸基生成速度

図-6 カルボキシル基生成速度

図-7 カルボニル基生成速度

素を通し、100~160°C でドデセン- x (実線) およびドデカン (点線) を酸化した場合の各官能基の増減は 図-4~9 のようである。

ペルオキシド量は 120°C 以上では反応開始直後に最大となり、以下急激に減少する。しかし 100°C では生成ペルオキシドはかなり安定で、10 hr 反応後の ペルオキシド生成率は原料ドデセンの 25 mol % に達する。水酸基生成曲線 (図-5) は 120~160°C で相似であるのに対

図-8 エステル基生成速度

図-9 二重結合消失速度

し、100°C では反応初期の生成は非常に少ない。同様の現象はカルボキシル基の生成 (図-6) の場合も認められ 120~160°C では原料オレフィンの 1/3 当量のカルボン酸生成量に相当する値 (約 2 m mol/g) に収れんする。さらにカルボニル基 (図-7) の増減も同様の温度効果が認められ、120~140°C では反応中のカルボニル基の増減が少ないのに対し、160°C では反応時間とともに著しく増大する。またエステル基生成速度 (図-8) は高温ほど速く、かつ酸化時間が長くなるとしだいに増大するのに対し、二重結合の減少 (図-9) は比較的遅い。一方 1 個の二重結合部の選択的酸化で生じうるカルボニル化合物 (エステル、カルボニル、カルボキシル) の最大値は 2 個である。しかし、二重結合の減少量は常にエステル基およびカルボキシル基の和、すなわち全カルボン酸生成量の半分以下であり、したがって反応初期より二重結合またはその α -CH₂ 以外の炭素鎖切断が起こり、またこの傾向は高温、かつカルボキシル基生成量が収れん値に達して後までも酸化を続けるとき顕著となる。

反応初期における各官能基の生成量は表-1 のように、低温における初期反応生成物は CO, OH, OOH (ただし C-O-O-C 型結合も一部含まれているだろう) が多く、OCO, COOH が比較的少なく、したがってカルボン酸の生成はペルオキシド → カルボニル、ヒドロキシル →

表-1 反応初期における生成官能基の相対量

反応温度 (°C)	
100	CO > OOH > OCO > OH > COOH
120	CO > OOH > OH > OCO > COOH
140	CO > OH > OCO > OOH > COOH
160	OH > CO > OCO > COOH > OOH

エステル、カルボキシルの過程で生ずる点はパラフィン酸化と同一と考えられる。

なお、カルボキシル基の生成量が飽和点に至った場合の酸化生成物の特数は120~160°C でほぼ等しく(表-2)、この間の温度の生成物の組成に及ぼす影響は小さいだろう。

表-2 カルボキシル基飽和点における生成物の特数

官 能 基 (m mol/g)	ドデセン-x				ドデカン 140°C
	100°C	120°C	140°C	160°C	
COOH	0.70	1.53	1.50	1.59	1.48
OCO	1.40	3.03	3.10	3.45	0.99
CO	2.45	1.69	1.69	1.92	1.49
OH	1.70	2.35	2.50	2.26	1.45
OOH	1.35	0.39	0.36	0.19	0.37
CH=CH	5.15	3.32	3.37	2.87	1.69
所要酸化時間 (hr)	(10)*	5.5	3.0	1.75	(8)*

注) * 飽和点に至っていない。

以上より長鎖オレフィンの酸素酸化は、100°C 以下ではかなり安定な過酸化物を生成し、酸化速度は遅く、120~140°C では副反応は比較的少なく、酸の生成は比較的速いが、160°C 以上では α -CH₂ 以外の切断など副反応が特に激しくなることが認められるが、図-1,2 の比較より明らかなように同一条件下の酸化では反応初期にはドデカンは十分安定であるのに対し、ドデセンは容易に酸化されるゆえ、オレフィン酸化は結合エネルギーの小さい不飽和結合の α -CH₂ の水素引き抜き、または二重結合への O₂ の付加により酸化連鎖が容易に開始されるものと考えられるが、相当する飽和炭化水素が同一条件下で安定であるにもかかわらず α -CH₂ 以外の CH₂ の酸化が盛んに起こるのはペルオキシ種の分解で生ずる多数のラジカルはこの条件下の液相酸化では選択性なく飽和メチレン鎖を攻撃することを示している。

3.1.3 酸化ガス組成の影響

140°C, 0.50% BPO を触媒とし、ドデセン-x を O₂ : N₂ 混合ガスを用い常圧酸化するとき、混合ガス中の O₂ 含有量が多いとき反応は速く、したがってこの酸化反応は酸素の拡散も律速段階に寄与している。また生成物の組成への影響は小さいが、図-10 のように飽和点におけるカルボキシル基の生成量は純酸素を用いた場合が最も多い。

3.2 酸化生成物の検討

前節の速度論的考察より 120~140°C, 3~5 hr 酸素酸

図-10 ガス組成の影響

化するのが最適条件であることを認めたので本節ではこの条件下、ドデセン-1 を酸化し、生成物を分離検討した。

3.2.1 酸化反応および生成物の分離

ドデセン-1 40.0 g (0.238 mol) を 0.5% BPO, 140 ± 3°C, 20 l O₂/hr, 3 hr 酸素酸化し、反応塔中の生成物および留出した少量油状物総計 42.0 g を得て、これをつぎの分離の試料に供した。なおこのとき生成した CO₂ はバリタ水に吸収させ BaCO₃ として沈殿させ 0.049 mol であることを認め、また捕集されたギ酸、酢酸など揮発性酸は 0.0276 mol であった。分離法を表-3 に示す。

表-3 酸化生成物分離法

2.2.2 分離成分の検討

表-4 の結果は表-3 の各成分が簡単に分離できず、酸化生成物中には1分子中多種の官能基を有する化合物が多いことを示す。

表-4 分離成分の特数

成 分	%	酸 価	水酸基価	カルボニル価
酸化粗生成物	(100)	64.4	120.4	52.6
A	3.1	170.9	—	—
B	6.1	45.8	124.7	93.6
E	4.9	184.6	230.3	165.8
F	8.9	—	—	—
G	23.5	229.1	123.0	104.6
H	40.2	3.1	236.6	30.8

A: 試料少なく水酸基価は測定できなかったが, 3,500 cm^{-1} , 1,750 cm^{-1} に広い吸収を示し, 水溶性の低級酸, アルコール, グリコールなどポリオール, エステルなどの混合物と考えられる。

B, E および F: 分離操作より考えアルデヒド類と予想され, カルボニル価も大であり, CHO の CH の伸縮に基づく 1,380 cm^{-1} の吸収も強い。しかし分離不完全ゆえ, 水溶性酸およびアルコール類も混在していると考ええる。E 成分の常圧沸点は 90~105°C であり $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ のアルデヒド, 酸, アルコール類と思われる。F 成分は黒カッ色粘液であり, IR スペクトルは E 成分と類似であり高級アルデヒドおよびその重合体であろう。

G: 表-4 のように目的とする酸成分 G は酸化生成物の約 1/4 であり, 定数, IR スペクトルより多量のケト酸, オキシ酸を含むことは明らかである。G 成分を CH_2N_2 でメチルエステル化後ガスクロマト分析 (固定相シリコーン 703, 2 m, 33 ml H_2/min , 165°C, 0.51 kg/ cm^2 , 感度 2 mV, 210 mA) の結果は図-11 であり, 別に調製する純脂肪酸メチルの保持時間と各ピークの位置は一致し, C_6 以下の低級酸が主成分であること示している。他方, この分析条件下では相当するケト酸およびオキシ酸は溶出しにくく, 保持時間 10 min 以内の各ピーク面積の和は仕込みサンプル量よりの予想値の数分の 1 であり, かつ保持時間 25 min 以上より先も長いピークの尾をひく (同一条件下でラウリン酸メチルの保持時間は 13.0 min である) ゆえにほとんどの酸はオキシ酸, ケト酸または重合酸である。

図-11 生成脂肪酸の炭素数分布

さてテーリングがひどく, 60 min 以上も及ぶし, また低級酸に比し C_7 以上の酸は少量ゆえピーク面積の求め方が問題であるが, 保持時間 20~60 min のテーリングを基準線とすれば 図-11 より, C_6 以上の生成脂肪酸中 C_8 が殊に多く, C_{11} がつぎに多い。 C_{11} 酸の生成は二重結合に対する O_2 の攻撃 (4) によると説明されるが, C_8 酸の生成は理解しにくい。しかし, $\alpha\text{-CH}_2$ 攻撃に基づく反応 (3) で生成した不飽和ケトンに対し, パラ

フィン酸化における飽和ケトン経由の機構⁷⁾と同様に, カルボニル基に O_2 が付加し, ペルオキシドラジカル [VI] を生成し, つぎにそのまま (または分子間水素引き抜き反応でヒドロペルオキシドとなって後) a-a' , または b-b' で炭素鎖切断が起こることより, [VI] のような 6 員環遷移状態による分子内水素引き抜き反応が起こり, [VII] となり, もう 1 分子の O_2 が生成炭素ラジカルと反応した後 c-c' で開裂しやすいためと一応の説明を試みた。

上記の機構の実験的確認はないが C_{12} の α -オレフィンより C_8 酸が最も多く生成することは C_{12} の α -オレフィンにより一段階で C_8 酸を生成する機構を考えるのが妥当であろう。しかし a-a' , b-b' 切断による C_9 , C_{10} 酸の生成, 飽和メチル鎖のランダムな開裂も起こっている。さらに生成カルボン酸とほぼ等しいモル数の炭酸ガスが生成するゆえ, (8) などの減鎖反応も起こると考えられる。

H: 過剰の無水酢酸でアセチル化後精留した結果 (表-5), 留分 2 はヨウ素価および IR スペクトルの類似より, ほとんどドデセン-1 のみよりなることがわかり, また, 留分のケン化物の IR データは 1,168, 1,118 および 1,140, 1,098 cm^{-1} に飽和および α , β -不飽和アルコールの吸収を示し, 1,726 および 1,662 cm^{-1} に飽和および α , β -不飽和ケトンの吸収があり, [III], [IV] に相当する成分が存在することが確認されるが, 吸収強度は飽和成分の方が大であり, ランダム攻撃の盛んなこと

表-5 H成分アセチル化物の分留結果

No.	bp(°C/mmHg)	%	備 考
1	85~95 /22	10	
2	95~97 /22	19	ドデセン-1
3	97~140/35	8	
4	185~195/35	31	ケトン, アルコール類
5	195/35~240/ 6	11	
残 分	240/ 6~	21	重合物

を認めた。

3.3 重金属添加の影響

パラフィン酸化触媒として重金属塩は広く用いられている。本節では3・2・2と同じ条件で酸化するに当たり、2.0%の酢酸マンガンを添加した結果、添加しない場合に比し、ペルオキシドの分解速く、遊離酸の生成速度が遅いのに対し、二重結合減少速度およびエステル基生成速度が著しく速く、重金属添加の効果は大きいことが認められた。

4 総 括

オレフィンの酸素酸化による脂肪酸生成に関する基礎研究として、過酸化ベンゾイルを触媒とするドデセンの液相常圧酸素酸化を行ない、酸化速度および酸化生成物の組成の検討を行なった。

120~140°Cの酸化はドデカンに比しきわめて容易であり、反応初期よりペルオキシド基、水酸基およびカルボニル基は多量に生成するが、カルボキシル基は反応時間とともに増加し、原料オレフィンの25mol%となりほぼ一定となるのに対し、エステル基はさらに増大する。しかし炭素二重結合は60%程度まで消失するのみであり、炭素二重結合またはその α -CH₂以外の飽和メチレン鎖のランダム攻撃も激しく起こり、この傾向は160°C以上では殊に激しくなる。しかしカルボキシル基の生成が約25mol%に達したときの反応生成物の定数

は温度に関係なくほぼ一定である。

他方、ドデセン-1の酸化では反応初期より多量の炭酸ガスおよび揮発性低級酸などを生成し、生成物はカルボン酸約25wt%、不ケン化物(未反応ドデセン、 α,β -不飽和および飽和のアルコール、ケトンおよびアルデヒド)を含む。カルボン酸の多くはケト酸、オキシ酸または重合酸であり、かつ脂肪酸の多くはC₆以下(おそらくC₄以下)の低級酸であり、高級酸の生成量はC₈>C₁₁>C₉>C₁₀である。

しかし、重金属塩を触媒として併用するときは過酸化ベンゾイル単独使用の場合とは著しく異なっている。

本研究を行なうに当たりご援助を賜った酸水素油脂工業株式会社に、また実験にご協力いただいた名古屋大学工学部杉山竜男氏に深く感謝致します。昭和36年11月油脂討論会講演。

(昭和37年1月16日受理)

文 献

- 1) L. Canonica, *Ital. P.*, 519,134 (1955), *C.A.*, **52**, 1210 (1958)
- 2) H.N. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 568 (1928)
- 3) W. Reppe, *Ger. P.*, 923,185 (1955), *C.A.*, **52**, 4685 (1958)
- 4) F.R. Mayo, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 615 (1960)
- 5) 村井, 赤染, 村上, *工化*, **63**, 283 (1960)
- 6) K.R. Hargrave, A.L. Morris, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 89 (1956)
- 7) C.M. Selwitz, A.C. Whitaker, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 125 (1960)

カルボニル化合物に関する研究 (第7報)

ナタネ油の酸化過程におけるカルボニル化合物

鈴木 義 仁*・丸田 銓 二郎*

Studies on Carbonyl Compounds in Fatty Oils. VII.

Studies on the Carbonyl Compounds from Oxidation of Rape Seed Oil

Yoshihito SUZUKI and Senzirô MARUTA

Abstract

To clarify the re-odorization mechanism, the refined rape seed oil was oxidized with dried air.

The volatile carbonyl compounds were caught in a trap of 2,4-dinitrophenylhydrazine solution, while the non-volatiles in the oil were extracted with Girard reagent to convert into 2,4-DNPH compounds.

These compounds were then passed through alumina column with benzen to collect only mono-carbonyl compounds. Saturated and unsaturated mono-carbonyl compounds were determined by applying paper chromatography and ultra-violet absorption spectrum analysis with the following results:

1) C₄ and C₆ aldehydes covered over 70% of the volatile carbonyl compounds and over one half of the C₈ and C₁₀ components was consisted of unsaturated compounds.

2) The non-volatile carbonyl compounds contained more saturated ones compared with the volatiles.

* 山梨大学化学教室 (甲府市古府中町) Chemical Institute, Yamanashi University