によって脂肪酸のメチルエステルを作り、これを G.L. C. にかけた。さらに脂肪酸のメチルエステルを Adams の白金触媒を用いて水素添加した。これらの試料の G. L.C. のパターンは Fig.-4 に示す。

Fig.-4 の図型から計算すると、分取された脂肪酸の組成はパルミチン酸 23.5%, パルミトレン酸 4.6%, オレイン酸 44.5%, リノール酸 25.0%, リノレン酸 1.4% であって、これ以上長鎖の脂肪酸はみられない。この組成を C.L. の式にあてはめるとその分子式は $C_{19}H_{34}O_2$ となる。パルミトレン酸、リノレン酸が少量あることを考慮に入れても、計算による I.V. は約 80 となり、測定された I.V. 107 よりはるかに低い。これはメチルエステルの分取が悪く、リノール酸をあるいはリノレン酸などを損失したと考えられる¹⁵⁾。この点

Table-2 Serological reactions for syphilific sera with cardiolipin of fin whale.

Composition of antigen Cardiolipin 0.03%
Lecithin 0.17~0.19%
Cholesterol 0.90%

Antigen	Ox C.L.	Fin whale C.L.			
Lecithin%	0.18	0.17	0.18	0.19	
Serum No. 1	++	++	++	++	
2	++	++	++	++	
3	+	+	++	++	
4	++	++	++	++	
5	++	++	++	++	
6	+	+	++	+	

については目下再検討中である。

つぎにこの C.L. の生化学的性状である梅毒血清反応における抗原性については、Table-2 に示すように V DRL 方式によってウシ C.L. と比較しながら、調査し、それらの梅毒陽性血清との反応をみると、両者ともよく一致し、また Table-2 には省略したが梅毒陰性血清とは反応せず、実用上、本 C.L. が充分日常の検査に用いられうることを示している¹⁶⁾。

油化学研究発表会 発表 昭和 40 年 10 月 (東京)

(昭和 40 年 11 月 9 日受理)

文 献

- 1) 五十嵐, 座間, 片田, 農化, **30**, 110 (1956)
- 2) 五十嵐, 座間, 片田, 農化, **30**, 116 (1956)
- 3) 佐野, 鮎川, 村瀬, 油化学, **14**, 171 (1965)
- 4) M.C. Pangborn, *J. Biol. Chem.*, **143**, 247 (1942)
- 5) M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **30**, 333 (1948)
- 6) 原, 日化, **76**, 910 (1955)
- 7) G.M. Gray, M.G. MacFarlane, *Bioch. J.*, **70**, 409 (1958)
- 8) E. Baer, *J. Biol. Chem.*, **198**, 853 (1952)
- 9) 野島, 井上, 日本脂質生化学研究会第 7 回研究会発表 昭和 40.6 月
- 10) 原, 金子, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **46**, 339 (1964)
- 11) G.H. de Haas, L.L.M. van Deenen, *Rec. Trav. Chim.*, **84**, 436 (1965)
- 12) E.J. King, *Bioch. J.*, **26**, 292 (1932)
- 13) M. Yasuda *J. Biol. Chem.*, **94**, 401 (1931~2)
- 14) 金子, 川西, 油化学, **12**, 597 (1963)
- 15) L.W. Wheeldon, Z. Schumert, D.A. Turner, *J. Lipid Res.*, **6**, 481 (1965)
- 16) 緒方 “梅毒の新しい血清学的検査法” 第 2 版 p.37 (1954) (南山堂)

高級脂肪酸エステルと短鎖第三アミンを 原料とする高級第三アミンの製造

池 田 功・阿 河 利 男・小 森 三 郎

大阪大学工学部応用化学教室 (大阪市都島区東野田)

Preparation of Higher Tertiary Amine from Higher Fatty Acid Ester and Lower Tertiary Amine

Isao IKEDA, Toshio AGAWA and Saburō KOMORI

Faculty of Engineering, Osaka Univ. (Higashinoda-chō, Miyakojima-ku, Osaka)

Mono higher alkyl tertiary amine was prepared by a new one-step process from fatty acid ester:

Ethyl laurate and triethyl amine were reacted at the condition of hydrogenolysis in an autoclave.

Good yield(83%) of diethyl lauryl amine was obtained at 200~250 kg/cm², 300°C for 3 hrs using 15~20% of Cu-Cr-O catalyst to raw ethyl laurate, and 5~7 mols of triethyl amine to 1 mol of raw ester.

It was recognized that the alkyl group of ethyl dilauryl amine, a by-product in the above reaction, could be readily exchanged for one of triethyl amine at the same reaction condition (40~50 kg/cm²), as follows :

The over all yield of diethyl lauryl amine should therefore be raised to near stoichiometric amount based on the raw ester.

1 緒 言

高級第三アミンは第四アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤あるいはベタイン型両性界面活性剤として殺菌剤、洗剤、縮充剤、染色助剤、柔軟剤あるいは帯電防止剤などの中間体として用いられ、用途の広い重要な工業原料である。

また、この第三アミンに過酸化水素を作用させるとアミノオキシドが得られるが^{1),2)}、長鎖アルキル基を持つアミノオキシドは界面活性剤としてすぐれた性質を持っており、発泡剤その他の用途^{3),4)}に実用されるので、最近さかんに研究されるようになってきた。それにもかかわらず、第三アミンの製造方法は数工程を要するので高価になることは避けられず、したがってその利用価値は小さなものとなっているといえることができる。すなわち今日長鎖第三アミンの工業的製法は次式のように脂肪酸、またはそのエステルとアンモニアからニトリルを作り、還元により第一アミンにし、さらに硝酸およびホルムアルデヒドなどによって第三アミンにするという多段階にわたる反応を必要としている。

しかもニトリルの還元によるアミンは微量の未反応ニトリルの臭気があり、そのため第四アンモニウム塩を製造する場合には、アルコールを原料として高価なアルキルクロリドを作り、

これを短鎖第三アミンと反応させて第四アンモニウム塩にするという方法もとられている。

本研究では安価な原料をもとに、一段階の反応によって収率良く第三アミンが得られるならば、これを中間体とする界面活性剤の用途もさらに開発され、需要も増大するものと考え、脂肪酸エステルと低級第三アミンをエステルの水素化分解反応条件下で、次式のように反応させ、一段階反応によるモノ高級アルキル第三アミンの製造を試みた。

さらに本反応で副生するジ高級アルキル第三アミンおよびトリ高級アルキル第三アミンの完全利用を考え、低

級第三アミンとのアルキル基交換反応⁵⁾についても検討した。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 脂肪酸エステル

ヤシ油脂肪酸を常法により、エチルエステル化し、蒸留精製したもので、ケン化価 246.2 (計算値 245.7)、酸価 0.1 の無色液体であり、ガスクロマトグラフィー(カーボワックス 20 M 10% on Diasolid, 2 m 240°C)により、ほぼ純粋なラウリン酸エチルと認められた。

2.1.2 短鎖第三アミン

試料として用いる第三アミンとしてトリメチルアミン、トリエチルアミンなどが考えられるが、トリメチルアミンを原料として使用する場合は反応温度の上昇とともに反応圧の増大が著しくなるため、本実験ではトリエチルアミンを用いた。

市販試薬一級トリエチルアミンを酸化カルシウムにより乾燥したのち、蒸留し反応に供した。

2.1.3 ジ高級アルキル第三アミン

2.2.1 の反応で得られる粗生成物を蒸留により分別したジラウリルエチルアミンであり、**3** での測定の結果、ジエチルラウリルアミン 5.6% およびコン跡程度のラウリルアルコールを含む混合物である。全アミン価は 151.4 でガスクロマトグラムは **Fig.-1** のようである。

Fig.-1 Gas chromatogram of ethyl dilauryl amine fraction used as a raw material of trans alkylation reaction.

2.1.4 触 媒

市販銅クロム酸化物(N社製)を用いた。

2.2 ラウリルジエチルアミンの製造

2.2.1 ラウリン酸エチルとトリエチルアミンの反応

ラウリン酸エチル、トリエチルアミン、触媒および水素を所定量ずつ、内容 100 ml の電磁かくはん式ステンレススチール製オートクレーブに仕込み、かくはんしながら所定温度に昇温させ、所定時間かくはん下に反応させた。

反応終了後、反応混合物はヘキサンで洗い出し、触媒をロ別後、トリエチルアミンおよび溶媒を回収し、アミン錯塩として混入していると思われる銅を除去するため⁶⁾、アンモニア水で洗浄し、水洗、脱水、乾燥して生成物とした。しかし実際には銅錯塩による呈色は反応 1, 10 以外は認められず、生成物もこれらが淡黄色を呈する以外はすべて無色の液体であった。ガスクロマトグラムの一例を Fig.-2 に示す。

Fig.-2 An example of gas chromatogram of reaction product (reaction No. 9).

2.2.2 ジラウリルエチルアミンとトリエチルアミンの反応

2.1.2 のジラウリルエチルアミン混合物 5.0 g, トリエチルアミン 6.6 g (1 mol : 5 mol), 触媒 1.0 g を水素初圧 20 kg/cm² の条件で 2.2.1 と同様に反応させ、処理し生成物とした。

3 実験結果および考察

2.2 で得た生成物について全アミン価を測定し、ガスクロマトグラフィーにより目的物質であるジエチルラウリルアミンを定量した。

ガスクロマトグラフィーの条件はカーボワックス 20 M 10% on Diasolid 2 m, H₂ ガス 53 ml/min, 240°C であった。

検量線作成に用いたジエチルラウリルアミンは 2.2.1 の反応で得られる粗生成物を蒸留および希塩酸抽出をくり返し、本ガスクロマトグラフィー条件のフルスケールで不純物のピークを示さなくなるまで精製したものであり内部標準物質はミリスチン酸メチルをジエチルラウリルアミンと同程度の純度にしたものである。

エチルジラウリルアミンについては 2.1.3 で得たアミンが Fig.-1 に示すとおり微量のラウリルアルコール以外の不純物のピークは認められず、アミン価も 151.4 とほぼ計算値に一致するので、94.4% のエチルジラウ

リルアミンと 5.6% のジエチルラウリルアミンの混合物であるものとして、これを用いて前述のジエチルラウリルアミンとの検量線を作成した。

ラウリルアルコールは市販品を蒸留精製し、ミリスチン酸メチルとの検量線を作成した。

中間生成物と考えられるラウリルアルコールおよび副生物であるエチルジラウリルアミンについてもガスクロマトグラフィーによって定量したが、ラウリルアルコールは大部分の場合、微量なピークであるため、またエチルジラウリルアミンのピークは偏平で、しかも著しくゆがんでいるため、検量線を作成して定量したが、正確な数値は望み得ない。

未反応ラウリン酸エチルは大部分の場合ガスクロマトグラフィーでも検出できない程度に減少しており、またコン跡程度検出できた場合も、ジエチルラウリルアミンのピークのテーリング部と重なるため、定量は行なわなかった。

また当然生成していると思われるトリラウリルアミンは本ガスクロマトグラフィー条件では認めることができなかった。そのほか微量成分としてドデカンの生成が認められ、反応 10 では微量の N,N-ジエチルラウリルアミドの生成が認められた。これはトリエチルアミンと水素とのアルキル基交換反応により、ジエチルアミンが生成し、エステルをアミノリシスして、N,N-ジエチルラウリルアミドが生成したものと考えられる⁶⁾。

ジエチルアミンとラウリルクロリドからジエチルラウリルアミドを、ジラウリルアミンとアセチルクロリドからジラウリルアセトアミドを常法により調製し、それぞれ銅クロム酸化物の存在下で還元してジエチルラウリルアミンおよびエチルジラウリルアミンにし、ガスクロマトグラフィーの同定物質とした。

Table-1 に反応条件および生成物の分析結果を示す。

高級第三アミンの収率に及ぼす水素圧の影響を Fig.-3 に示した。

Fig.-3 からわかるように、水素初圧が 100 kg/cm² から 200 kg/cm² ではその差はほとんど認められない。つ

Fig.-3 Influence of H₂ pressure.

Table-1 The preparation of lauryl diethylamine from ethyllaurate and triethylamine.

No	Reaction condition						Product					
	Raw E.L. (g)	TEA (g)	Cu-Cr-O (g)	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)	Initial H ₂ press (kg/cm ²)	Am.V.	C ₁₂ NEt ₃ (wt%)*	(C ₁₂) ₂ NEt (wt%)*	L.A. (wt%)*	E.L.*	H.C.*
1	5.0	11.1	1.0	300	3	50	153.6	57	15	4	f	tr
2	"	"	"	"	"	100	196.7	74	"	"	tr	"
3	"	"	"	"	"	150	198.6	74	16	"	"	"
4	"	"	"	"	"	200	198.4	72	19	"	"	"
5	"	"	"	"	1	150	168.9	67	10	20	"	non
6	"	"	"	"	2	"	199.1	77	14	7	"	tr
7	"	"	"	"	5	"	199.9	76	15	3	non	"
8	"	"	"	260	3	"	76.3	30	non	1	l	non
9	"	"	"	330	"	"	193.6	72	17	4	tr	f
10	"	"	0.5	300	"	"	39.8	**14	5	1	l	non
11	"	"	0.75	"	"	"	199.5	76	14	5	non	tr
12	"	15.5	"	"	"	"	207.6	83	9	5	"	"
13	"	6.7	1.0	"	"	"	174.9	61	21	11	tr	"
14	"	15.5	"	"	"	"	206.9	82	10	4	non	"
15	4.3***	"	"	"	"	"	205.7	77	20	"	—	non
16	5.6***	8.9	"	"	"	"	206.7	75	"	2	—	"

E.L.; ethyl laurate, TEA; triethylamine, L.A.; lauryl alcohol, H.C.; dodecane, tr; trace, f; a fairly amount was found, l; a large amount was found

* Values calculated with G.L.C.

** A small amount of N,N-diethyl lauryl amide was found in G.L.C..

*** Lauryl alcohol (No. 15) and N,N-diethyl lauryl amide (No. 16) were used respectively as a raw material.

Fig.-4 Influence of reaction time. **Fig.-5** Influence of reaction temperature.

ぎに経時変化を **Fig.-4** に示したが 2 hr 以上では収率はほとんど一定となり、高級第三アミン、トリエチルアミン、微量のラウリルアルコールおよびエタノールが平衡状態に達したもののように推測される。

ただ長時間になるとドデカンの生成が微量ながら増加した。温度による影響については **Fig.-5** に示すように 300°C 程度が適当で、330°C になるとやはりドデカンの生成が増加する結果となった。

使用触媒量については ラウリン酸エチルの 10, 15 および 20% について検討したが、10% では反応はほとんど進行せず、使用後の触媒は赤色化しており、酸化銅が還元されたものと思われる。

15, 20% では外見上ほとんど変化を受けておらず、黒

Fig.-6 Influence of catalyst amount used.

Fig.-7 Influence of TEA amount.

色のままである。

最後にトリエチルアミンの使用量について検討したが Fig.-7 に示すようにその使用量が多い方がジエチルラウリルアミンの収率は高く、エチルジラウリルアミンの生成は抑制されている。トリエチルアミン使用量をエステルに対し、モル数で3倍としたときは反応後の触媒はやや赤色化しており、この点からもトリエチルアミンの使用量が多い方が望ましいと思われる。

Table-1 に示したように本反応ではエチルジラウリルアミンの生成が著しく 10~20 wt% に及んでいる。これを抑制するためにはさらに多量のトリエチルアミンの使用が必要となり、しかも完全に抑制することは不可能である。そこで副生したエチルジラウリルアミンを蒸留により濃縮し、これを再びトリエチルアミンと反応させ、アルキル基交換反応させることを試みた。この交換反応はすでに著者らによって予測されていたものであり⁶⁾、第四アンモニウム塩の存在下で芳香族アミンなどが交換反応することも報告されているが⁵⁾、高級アルキルアミンの交換反応に関する報告はまだ見あたらない。

本報でその可能性を実験事実として証明した。その結果を Table-2 に示す。

この反応についてはさらにくわしく反応条件を調べる必要があるが、本実験ではその可能性を示すに止めた。エチルジラウリルアミンはその含有量が多くなるとその

Table-2 The preparation of diethyl laurylamine by transalkylation of TEA and ethyl dilaurylamine.

No.	Reaction condition						Product	
	Ethyl* dilauryl amine (g)	TEA (g)	Cu-Cr-O (g)	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)	Initial H ₂ press (kg/cm ²)	Am. V.	C ₁₂ NEt ₂ (wt%)**
1	5	6.6	1	260	3	20	191.5	54
2	"	"	"	300	"	"	202.4	63

* Containing 5.6 wt% diethyl lauryl amine and a slice amount of lauryl alcohol

** Values calculated with GLC

誤差はさらに著しくなると考えられるので定量は行なわなかった。

以上、脂肪酸エステルと短鎖第三アミンから直接反応によってモノ高級アルキル第三アミンが容易にしかも収率 80% 以上で得られ、さらに副生するジ高級第三アミンも短鎖第三アミンと容易にアルキル基交換反応をしてモノ高級アルキル第三アミンになり、事実上原料脂肪酸エステルはほとんど定量的にモノ高級アルキル第三アミンに変換することができた。本反応が工業的に容易に行なわれるならば、現在までその製造過程が複雑なために高価となり、したがって用途が限定されていた第三アミンも新しい応用面が開発され、使用量も増加するものと確信する。

なお、脂肪酸エステルの高圧還元による高級アルコールの製法がチグラー法に置き代えられるような場合、その設備を使って脂肪酸エステルから直接第三アミンを本方法によって製造する可能性もありうると考えられる。

(昭和 40 年 11 月 29 日受理)

文 献

- 1) T.P. Matson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 640(1963)
- 2) G.L.K. Hoh et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 268 (1963)
- 3) Fire Stone Tire & Rubber Co., U.S. 2755258 (1956)
- 4) Monsanto Chemical Co., U.S. 2964131 (1960) などの一連の特許
- 5) 小方, 森川, 有合化, **16**, 271 (1958)
- 6) 阿河ら, 油化学, **14**, 556 (1965)