報 文

流通法による脂肪酸誘導体の合成に関する研究(第5報)

ひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの
無水マレイン酸の付加反応

鈴木 修・山科 孝雄

工業技術院東京工業試験所(東京都渋谷区本町)

Studies on Synthesis of Fatty Acid Derivatives by Flow Method. V.

Addition Reaction of Maleic Anhydride to Castor Fatty
Acids or Their Methyl Esters

Osamu SUZUKI and Takao YAMASHINA

National Chemical Laboratory for Industry (Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The catalytic addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acids or their methyl esters by flow method was investigated. It is found that the synthetic silica-alumina composed of 70% of SiO_2 and 29% of Al_2O_3 has high catalytic activity for the addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acid methyl esters and that the addition to castor fatty acids is also easily carried out by continuously passing the mixed solution of maleic anhydride and castor fatty acids over a catalyst having phosphoric acid deposited on the silica-alumina as a carrier.

The adduct separated by column chromatography was known to be predominantly consisted of the fatty acids and maleic anhydride at a proportion of 1:1 and to have a cyclohexene ring structure by IR, NMR, and MS spectral analysis. Then, the addition reaction was considered to be based on the Diels-Alder addition reaction of maleic anhydride to conjugated octadecadienoic acids produced with the dehydration of ricinoleic acid by the catalyst.

1 緒 言

不飽和脂肪酸あるいはそのエステルへの無水マレイン酸の付加反応生成物は種々の用途を持つことが知られており^{1),2)}, その付加反応生成物の構造の研究なども数多く行われてきた^{3)~7)}。これまでに行われてきた付加物の製造方法はいずれも加圧密閉容器中で無触媒であるいは触媒の存在下で加熱付加するいわゆるバッチ法であり、流通法での付加物の製造方法に関する報告は見当たらなかった。

筆者らは前報⁸⁾で、流通法でのサフラワー油脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの無水マレイン酸の付加反応について、脂肪酸メチルへの付加反応に対しては合成シリカ・アルミナが、脂肪酸への付加反応の場合にはリン酸を担持した合成シリカ・アルミナがそれぞれ触媒として優れた活性を有することを認め報告した。合成シリカ・アルミナを触媒層とした流通法での無水マレイン酸の付加反応では、サフラワー油脂肪酸の主脂肪酸である

リノール酸のみが消費されていることを認めた。また、付加生成物の構造解析の結果から、付加反応はリノール酸の異性化により生成した共役オクタデカジエン酸への無水マレイン酸の Diels-Alder 反応が主として起こっていることを明らかにした。

これまでの不飽和脂肪酸としてはリノール酸を主として、リノレン酸、オレイン酸など、あるいはこれらの混合脂肪酸であるサフラワー油脂肪酸あるいはこれらのエステルについて無水マレイン酸の付加反応及び付加生成物についての検討が行われてきたが、第二級のヒドロキシ基を持つリシノール酸を主脂肪酸とするひまし油脂肪酸あるいはそのエステルについて無水マレイン酸の付加反応の検討を加えた報告は見当たらない。もちろん、流通法でのひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルについて無水マレイン酸の付加反応が試みられたことはない。

筆者らはすでにひまし油脂肪酸あるいはそのメチルエステルの流通法での重合反応について検討を加え、リン

酸を担持した、あるいは無担持の合成シリカ・アルミナが重合触媒としての活性を有することを認め報告した⁹⁾。その反応ではリシノール酸は一たん脱水反応により共役あるいは非共役オクタデカジエン酸になった後、重合反応が進行することを見いだしている。従って、本研究ではリシノール酸を主脂肪酸とするひまし油脂脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの無水マレイン酸の、付加反応について、合成シリカ・アルミナ等を触媒層とする流通法での付加反応を試みた。その結果、合成シリカ・アルミナがひまし油脂脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの無水マレイン酸の流通法での付加反応にも優れた触媒活性を有することを認めたので、生成付加物について検討を加え、その付加反応機構の考察を試みたので報告する。

2 実 験

ひまし油脂脂肪酸及びそのメチルエステルの調製方法は第 3 報⁹⁾に準じた。用いたひまし油の脂肪酸組成は GLC の結果、次の様であった。パルミチン酸, 1.1 %, ステアリン酸 0.6%, オレイン酸 3.1%, リノール酸 4.2%, リシノール酸 90.2%。

触媒の調製法, 付加反応の方法, 反応生成物の分析法, NMR, IR, MS スペクトルの測定方法はいずれも前報に準じた⁸⁾。

3 結果と考察

3.1 ひまし油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応

ひまし油脂脂肪酸メチルの流通法による重合反応においてその触媒活性が認められた合成シリカ・アルミナ（組成 SiO_2 70%, Al_2O_3 29%, Fe_2O_3 0.7%, MgO , CaO いずれも 0.1%, 表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 24~42 mesh, 以後 SAH と略記）を用いて、流通法でのひまし油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応を試みた。SAH はすでにサフラワー油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応における活性も認めているので⁸⁾、反応条件を合わせて実験を行った。すなわち、SAH を触媒層として、ひまし油脂脂肪酸メチルと無水マレイン酸のモル比 1:1 及び 1:2 の混合溶液を用いて、それぞれ反応温度を変えて付加反応を試みた。その結果を Fig.-1 に示す。

Fig.-1 (a) はひまし油脂脂肪酸メチルと無水マレイン酸との等モル混合溶液を試料としての反応であるが、反応温度 130°C でひまし油脂脂肪酸メチル中に 90% 存在していたリシノール酸メチルが 23% になっており、代わってリシノール酸メチルの脱水により生成したと考えられるオクタデカジエン酸メチルが 30% も生成している。オクタデカジエン酸メチルの生成量は反応温度 150°C で最高値に達し、以後減少している。一方、反応温度の上昇に伴って付加物の生成量は増大し、 210°C で収率は 70

Fig.-1 The temperature influence of addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acid methyl esters by passing the mixed solution of the methyl esters and maleic anhydride at molar ratios of 1:1 (a) and 1:2 (b) over the high surface-area synthetic silica-alumina catalyst (SAH).

%に達していた。

Fig.-1 (b) のひまし油脂脂肪酸メチルに倍モルの無水マレイン酸を加えての付加反応では、反応温度 130°C ですでにリシノール酸メチルは消費されつくし、56%に及ぶオクタデカジエン酸の生成を認める。このオクタデカジエン酸メチルは反応温度の上昇に伴い減少し、付加物の生成量が增大している。付加物の生成量としては等モル混合溶液の場合と同様で、 210°C で最大値を与え収率もほぼ同じであった。この倍モルの無水マレイン酸を加えての付加反応は等モルでの反応と比べると幾分反応温度が低くて付加物の収率も高くなるが、最適条件での収率はほとんど変わらず、反応後の処理において問題点が存在することは前報⁹⁾のサフラワー油脂脂肪酸メチルへの付加反応の時に指摘した通りであり、あまり有利な方法とは言えない。

Fig.-1 でひまし油脂脂肪酸メチルと無水マレイン酸の等モルあるいは倍モル混合のいずれの場合も脂肪酸メチル二量体の生成量は 4%以下とわずかであった。又、反応の中間体であるオクタデカジエン酸メチルの生成はひまし油脂脂肪酸メチル重合反応の場合⁹⁾と同様の傾向が認められたが、重合反応で共役体が全オクタデカジエン酸中の 50% 以上認められたのに対して、付加反応では共役体はほとんど定量されなかった。

Fig.-1 の結果で流通法によるひまし油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応において、SAH が極めて優れた触媒活性を有することを明らかにした。同時に付加物の収率としてはサフラワー油脂脂肪酸メチルへの付

加反応よりも 10% 近く高い結果を得たことは、SAH を触媒層としての流通法での付加反応では、ひまし油脂脂肪酸メチルがマレイン酸付加脂肪酸製造のための原料脂肪酸として有効なものであることを認めた。

続いてひまし油脂脂肪酸メチルと無水マレイン酸の等モル混合溶液を試料として、SAH を触媒層とした 190°C での連続流通による付加反応を試みた結果を Fig.-2 に示した。

Fig.-2 Continuous addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acid methyl esters at 190°C by using SAH.

Fig.-2 では平均 60%以上の収率で付加物が得られており、触媒として用いた SAH は 200 ml の試料流通後も活性が持続していることを認める。又、連続反応でもリシノール酸メチルは完全に消費され、オクタデカジエン酸メチルが生成していることがわかる。

3-2 ひまし油脂脂肪酸への無水マレイン酸の付加反応

ひまし油脂脂肪酸への無水マレイン酸の流通法での付加反応においては触媒層としてリン酸を担持した SAH を用いて行った。これは、ひまし油脂脂肪酸の重合反応ならびにサフラワー油脂脂肪酸への無水マレイン酸の付加反応に優れた触媒活性を認めたものであり、脂肪酸での反応の場合、SAH を単独で用いると脂肪酸が SAH と反応してアルミニウムセッケンを生成し、触媒の活性を低下させることを認めているからである。

ひまし油脂脂肪酸と無水マレイン酸とのモル比 1:1 及び 1:2 の混合溶液を試料として、1 meq/g のリン酸を担持した SAH を触媒層として、反応温度を変えて付加反応を行った結果を Fig.-3 に示す。

Fig.-3 (a) はひまし油脂脂肪酸と無水マレイン酸との等モル混合溶液を試料とした反応であるが、反応温度 130°C ですでにリシノール酸もメチルエステルへの反応で生成が認められた反応中間体のオクタデカジエン酸もほとんど消費されて、付加物の生成量が 65% に達していた。

反応温度 150°C で付加物の収率は 81% になっておりさらに温度を上げて、反応の型態は変わらず付加物が

Fig.-3 The temperature influence of addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acids by passing the mixed solution of the fatty acids and maleic anhydride at molar ratios of 1:1 (a) and 1:2 (b) over the catalyst having 1 meq/g of phosphoric acid carried on SAH.

平均 75% の収率で得られていた。脂肪酸二量体の生成量はいずれの反応温度でも 5% 以下であった。

Fig.-3 (b) のひまし油脂脂肪酸の倍モルの無水マレイン酸を加えた溶液を試料とした反応では、反応温度 110°C から始めたが、その段階でリシノール酸もオクタデカジエン酸もほとんど消費されており、付加物が 45% も得られていた。反応温度 150°C で付加物の収率が 75% と得られ、これ以上反応温度を上げて等モル付加の場合と同様に大きな変化は見られなかった。この反応でも等モル混合物と比較した場合、反応温度の低い時は付加物の収率が高いが、最高収率は変わらず、後処理に問題があることはメチルエステルの場合と同様であり、無水マレイン酸を倍モル加えることはかならずしも反応にとって有利とはならないものと思われた。

Fig.-3 の結果は、リン酸を担持した SAH がひまし油脂脂肪酸と無水マレイン酸の流通法での付加反応に対して、極めて優れた触媒活性を有しており、付加物の生成量としても、Fig.-1 のひまし油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応と比較しても、より低い反応温度で 75% に達する収率で付加物が得られると言う結果を得た。このことはまたひまし油脂脂肪酸がマレイン酸付加脂肪酸の原料として、流通法での付加反応において優れたものであることがわかった。

引き続きひまし油脂脂肪酸と無水マレイン酸との等モル混合溶液を試料として、反応温度 170°C で 1 meq/g の

リン酸を担持した SAH を触媒層とした流通法での連続反応を試みた結果を Fig.-4 に示した。

Fig.-4 Continuous addition reaction of maleic anhydride to castor fatty acids at 170°C by using the catalyst having 1 meq/g of phosphoric acid deposited on SAH.

Fig.-4 では反応温度 170°C で付加物が平均 80% に達する収率で連続的に得られており、脂肪酸二量体の収率も 5% 位であることがわかる。ひまし油脂肪酸と無水マレイン酸との混合溶液を 150 ml 流通した段階で触媒の活性はほとんど低下せず持続していることがわかる。この連続反応の結果からも、リン酸を担持した SAH のひまし油脂肪酸への無水マレイン酸の付加に対する触媒としての優れた活性を知ることができる。

3.3 ひまし油脂肪酸メチルへの無水マレイン酸付加物

SAH を触媒層とした反応温度 190°C で連続流通での付加反応の結果得られたひまし油脂肪酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応生成物は、前報⁸⁾と同様の操作により、すなわち減圧蒸留により付加物フラクションを得た後、シリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィーを行い精取した。得られたひまし油脂肪酸メ

チルへの無水マレイン酸付加物は GLC により付加物としての保持時間を有する単一ピークの化合物であることを確認した。なお、ここで得られた付加物は前項の結果からリシノール酸メチルを原料としていることは明らかであり、従ってその観点に立って以下その付加物について IR, NMR, MS スペクトルの測定を行い、その構造の検討をした。

ひまし油脂肪酸メチルへの無水マレイン酸付加物の MS スペクトルを Fig.-5 に示す。

Fig.-5 では m/e 392 に分子イオンピークが存在しており、これは付加物がリシノール酸メチルの脱水により生成したオクタデカジエン酸メチル 1 分子に無水マレイン酸 1 分子が付加して生成したものであることを示している。その構造としては図中に示した様に共役オクタデカジエン酸メチルへの Diels-Alder 付加物としての構造を持つものとして、各フラグメントイオンがその構造から開裂して生成していることが説明できた。またスペクトルのパターンは *trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物の

Fig.-6 ^{13}C -NMR spectrum of adduct of maleic anhydride to methyl octadecadienoate produced with the dehydration of methyl ricinoleate.

Fig.-5 MS spectrum of adduct of maleic anhydride to methyl octadecadienoate produced with the dehydration of methyl ricinoleate.

MS スペクトルの結果と良く一致していることを認めた¹⁰⁾。すなわち、得られた付加物がリシノール酸メチルを原料としているにもかかわらず、第二級の水酸基は持っておらず、その脱水により生成したオクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸付加物であることが明らかになった。続いて、同付加物の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.-6 に示す。

Fig.-6 では図に示した共役オクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物の構造として、すでに同じ平面構造を有する化合物の ^{13}C -NMR スペクトルの解析結果に基づき^{8), 11)}、各骨核炭素へのシグナルの帰属できることを認めた。また IR スペクトルの結果も、付加物が Fig.-5 中に示した構造を有するこ

Fig.-7 PMR spectrum of adduct of maleic anhydride to methyl octadecadienoate produced with the dehydration of methyl ricinoleate.

とを裏づけていた。

さらに、付加物の PMR スペクトルを Fig.-7 に示す。付加物が先の MS, ^{13}C -NMR 等のスペクトルの結果、シクロヘキセン環を持つ共役オクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物であるとした場合、Fig.-7 の図中に示した酸無水物基の α -メチン・プロトンは 2.90 ppm にダブルットで表れているシグナルに帰属できる。*trans, trans*-共役体への無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物の場合には、そのメチン・プロトンのシグナルは 3.36 ppm にブロードなピークとして存在しており、Fig.-7 ではその様なピークの存在は認められない。

ひまし油脂脂肪酸メチルの主脂肪酸であるリシノール酸メチルがその脱水により生成する共役オクタデカジエン酸メチルは一般的に *cis*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルであることは知られており¹²⁾、この場合も生成した *cis, trans*-共役体への無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物が、*trans, trans*-共役体への付加物とその立体配座を異にしており、酸無水物基の α -メチン・プロトンの化学シフトが相違していることは、すでに前報⁸⁾で考察を加えた所である。ただし、無水マレイン酸との混合物におけるリシノール酸の脱水反応に関しては、リシノール酸メチルが加熱によりその第二級ヒドロキシル基において無水マレイン酸と容易に半エステルを生成することから、リシノール酸メチルの脱水反応における中間体として前記半エステルの存在が考えられた。すでに、ひまし油脂脂肪酸メチルの重合反応においては、リシノール酸メチルは SAH の触媒作用により直接脱水され、共役あるいは非共役のオクタデカジエン酸メチルになることが認められたが⁹⁾、本付加反応系におけるリシノール酸メチルの脱水反応は単純に SAH の触媒作用による直接

の脱水反応のみが生起しているとは言いきれず、さらに詳細に検討を加える必要があるものとする。従って、リシノール酸メチルの脱水反応の詳細な経路は別として、SAH を触媒層としたリシノール酸メチルへの無水マレイン酸の付加反応は次式に示したものであると推定された。すなわち、リシノール酸メチルは脱水され、*cis*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルになった後、それに無水マレイン酸が Diels-Alder 付加していく反応が連続的に起こっているものと考えられた。

なお、*cis, trans*-共役体への無水マレイン酸付加物は前報で半ポート型 *endo* 付加体であるものと推定している。

3.4 ひまし油脂脂肪酸への無水マレイン酸付加物

ひまし油脂脂肪酸への無水マレイン酸の付加反応では反応後付加生成物を GLC で定量するためメチルエステル化しており、また分離して得られた付加物も純度の決定などに GLC を行う都合上、メチルエステル化したものの方が利用しやすいため、メチルエステル化されたままで構造の解析を行った。

170°Cでの連続流通実験 (Fig.-4) で流出した反応生成物を前報⁸⁾と同様の操作で、減圧蒸留を行い付加物フラクションを得た後、さらにカラムクロマトグラフィー

Fig.-8 MS spectrum of methyl ester of maleic anhydride adduct of octadecadienoic acids, dehydrated products of ricinoleic acid.

を行い付加物を得た。得られた付加物は GLC により単一のピークで分離されていることを確認した。この付加物はひまし油脂脂肪酸の主脂肪酸であるリシノール酸を原料として、それへの無水マレイン酸が付加したものであることは、Fig.-3 及び Fig.-4 の結果から明らかである。以下、分離して得られた付加物について IR, NMR, MS スペクトルの測定を行い構造の解析を試みた。

まず、付加物の MS スペクトルを Fig.-8 に示す。

Fig.-8 では m/e 438 に分子イオンピークを認め、これはリシノール酸の脱水して生成したオクタデカジエン酸と無水マレイン酸の 1:1 付加物のメチルエステル化物の分子量と一致していた。各フラグメントイオンはシクロヘキセン環を持つ図の様な Diels-Alder 付加物から開裂によるものとして良く説明でき、またそのスペクトルパターンは *trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸への無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物のメチルエステル化した図と同じ平面構造を有する化合物のスペクトルと良く一致していた¹⁰⁾。

次に、同じく付加物の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.-9 に示す。

Fig.-9 ^{13}C -NMR spectrum of methyl ester of maleic anhydride adduct of octadecadienoic acids, dehydrated products of ricinoleic acid.

Fig.-9 で MS スペクトルの結果明らかになった共役オクタデカジエン酸への無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物のメチルエステル化物としての構造で、図中に示したように、各骨格炭素へのシグナルの帰属ができることを認めた。また IR, PMR スペクトルも付加物が前記スペクトルの構造を持つ化合物としてのスペクトルパターンで得られ、それらがまた同時にすでに同じ構造を持つ化合物で得られているものと良く一致していることを認めた。従って、立体配座についてはメチルエステル化物であるため確認はできなかったが、付加物の平面構造としては共役オクタデカジエン酸メチルへの無水マレ

イン酸の Diels-Alder 付加物としての構造を有していることが明らかになった。

以上の結果、ひまし油脂脂肪酸の主脂肪酸であるリシノール酸への無水マレイン酸の付加反応は基本的にはメチルエステルでの付加反応の場合に示したのと同様の反応経路をとり、すなわち、リシノール酸が脱水して共役オクタデカジエン酸を生成した後、生成した共役酸へ無水マレイン酸が Diels-Alder 付加して付加物が生成されるものと考えられた。

4 結 論

ひまし油脂脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの無水マレイン酸の付加反応で、メチルエステルの場合には SAH 単独でまた脂肪酸の場合にはリン酸を担持した SAH を触媒層にすることにより、流通法での反応で収率良く付加物が生成することを認めた。特に、リン酸を担持した SAH によるひまし油脂脂肪酸への無水マレイン酸の付加反応は、反応温度 170°C で 75% 以上の収率で付加物が得られ、触媒として優れていることと同時に、付加物製造の原料としてひまし油脂脂肪酸が有効であることを明らかにした。付加反応の方法としても流通法であるため、反応後触媒の分離工程を必要とせず、生成物も淡黄色であり、流出液を減圧蒸留するだけで付加物は分取されるなど有利な方法である。さらに、付加生成物もリシノール酸を主原料としているが、第二級の水酸基を持つものではなく、脱水リシノール酸と無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物としてほぼ均一に得られる点も有効であると考ええる。

(昭和 53 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) E.T. Cloccker, *US. Pat.*, 2,188,882; 2,188,883; 2,188,890 (1940)
- 2) E.A. Bevan, *Brit. Pat.*, 500,348~500,351 (1939)
- 3) W.G. Bickford, P. Krauczunas, D.H. Wheeler, *Oil & Soap*, **19**, 23 (1942)
- 4) H.M. Teeter, M.J. Greets, J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 158 (1948)
- 5) A.E. Rheineck, T.H. Khoe, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **71**, 644 (1969)
- 6) M.J. Danzig et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 136 (1957)
- 7) H.M. Teeter et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 238 (1958)
- 8) 鈴木 修, 山科孝雄, *油化学*, **27**, 286 (1978)
- 9) 山科孝雄, 鈴木 修, *油化学*, **27**, 237 (1978)
- 10) 鈴木 修, *油化学*, **20**, 492 (1971)
- 11) 鈴木 修, *油化学*, **23**, 813 (1974)
- 12) 橋本哲太郎, 鈴木 修, 田辺恵三, *油化学*, **17**, 550 (1968)