(1) 羊毛ロウ脂肪酸の精製, 脂肪酸誘導体の製造には脂肪酸メチルエステルの形を経由することが好結果を与えることを述べた。

(2) 脂肪酸カルシウム塩をメタノール中に懸濁して, 鉍酸を滴下して反応させれば側鎖 OH 基を失うことなく容易にメチルエステル化しうる。

(3) メチルエステルはモノエタノールアミンとはほとんど定量的に反応し, アンモニアとでは約85%, 多価アルコールとのエステル交換において Zn, ZnO を触媒としてスムーズに反応することを認めた。

(4) オキシ酸の分離もアルミナ吸着によつて可能である。

(1955年7月油脂講演会にて発表)

(昭和30年8月5日受理)

文 献

- 1) 宮川, 大工試報告, No. 304, 75 (1955).
- 2) Weitkamp, *J.A.C.S.*, 67, 447 (1954).
- 3) 宮川, 大工試報告, No. 304, 39 (1955).
- 4) 未発表
- 5) Horn, Hougén, et al., *J.C.S.*, 177 (1954).
- 6) 宮川, 大工試報告, No. 304, 86 (1955).
- 7) J.C. Irvine and H.S. Gilchrist, *J.C.S.*, 125, 10 (1924); (c.f. Lapworth, *Biochem. J.*, 13, 296 (1919))
- 8) 野副, 日特, 153, 628 (昭17)

マ ッ コ ウ 鯨 油 の 利 用 (第2報)

アセチル化脳油アルコール, 尿素付加物の溶剤分別について

渡辺 昭一郎*・阿 部 芳 郎*

Utilization of Sperm Whale Oil. II.

Solvent Fractionation of Acetylated Fatty Alcohols by the Urea Adducts.

Shoichiro Watanabe and Yoshiro Abe

I. 緒 言

脂肪酸のカルボキシル基をエステル化してその酸性を抑え, また鎖長をのばすことにより, 尿素付加物を用いる分別がどのように影響を受けるかについては, W.J. Zimmerschied¹⁾, 桜井²⁾, R.T. Holman³⁾ らの報告があるが原料の混合脂肪酸, あるいは分別方法のいかんによつて必ずしも一定しない。したがつて脳油アルコールの場合にもエステル化による極性基の保護およびそれによつて生ずる融点の低下や溶解性の変化, 炭素鎖長の増加等が分別効果をいかに左右するか, 更にその結果としてオレイルアルコールの精製が簡単になるか否かを検討の要がある。そこで筆者らはアルコールをアセチル化し, 得たるアセチル化物について尿素分別を行つた。使用した溶媒は前報¹⁾と異なり, また結晶部の生成法も様子がちがうが分別の結果はつぎに述べるように筆者らの実験方法ならびに実験範囲内では, 相当するアルコールの分別の場合と大差がなく, したがつてアセチル化による効果はほとんど認められなかつた。

II. 実 験 の 部

1. 実験材料

市販の蒸留マッコウ鯨油アルコールを常法によりアセ

* 慶大工学部 (東京都北多摩小金井町)
Keio-gijyuku University.

チル化しつぎのようなアセチル化アルコールを作り実験に使用した。

ヨウ素価 54.4 ケン化価 185.0

また溶媒のアルコールは市販品を一度精留したものを使用し, その沸点は前報に述べた通りである。ベンゼンは硫酸洗浄してチオフェンを除去後, 精留したもので沸点は 79.0~80.0°C の留分を使用した。

2. 実験操作法および実験結果

i ベンゼンおよびメタノールを溶媒に用いた場合

アセチル化したマッコウ脳油アルコールはメタノールに溶解しにくいので, これをあらかじめベンゼンに透明に溶解せしめ, 尿素を飽和させたメタノールと共栓のすり合せビン中に入れ 20±1°C に保つて 1 時間激しくふりまぜて反応させる。生成した白色針状の結晶を吸引口過し, ついでベンゼン 10 cc でビンの内部と結晶を洗浄する。以上の操作はなるべく一定になるようにした。結晶部は減圧デシケーターで乾燥し, これを 10 倍量の水と煮沸するとアルコールのアセチル化物が油状になつて表面に浮上する。冷却後エーテルにて抽出し等量の水で 2 回洗浄, 無水硫酸ナトリウムでエーテル溶液を乾燥した後, エーテルを留去, 減圧デシケーター中で乾燥, 恒量としたものを試料として用いた。一方ロ液部はベンゼンおよびメタノールを留去後, 約 10 倍量の水を加えて加熱, アセチル化アルコールを浮上せしめ, 以下同様に処理して試料を作つた。試料の分析結果は表-1のように

表-1 ベンゼン、メタノール中におけるアセチル化脳油
アルコール尿素付加物の分別 その 1

実験 番号	アセチル 化脳油ア ルコール g	ベンゼ ン cc	尿素飽和 メタノー ル* cc	結 晶 部			ロ 液 部		
				g	I.V.**	Sap.V	g	I.V.**	Sap.V.
1	10.0	10.0	25.0	0.99	20.7	186.6	8.33	55.4	184.4
2	10.0	10.0	50.0	2.11	21.9	186.7	7.56	58.8	184.4
3	10.0	10.0	125.0	3.68	23.3	187.3	5.81	60.1	184.1

* 尿素 16 g/メタノール 100 cc

** Wijs 氏法 以下同様

なる。

アセチル化アルコールをベンゼン・メタノール中で分別した場合にもやはり尿素、溶媒が増すにつれて結晶部とロ液部のヨウ素価の差が幾分大きくなる傾向が見られるが、しかしその差の程度は甚だ小さく、脳油アルコールをメタノール中で分別した場合に比較すると約半分である。尿素量を増すにつれ、不飽和部分も付加物を作るが、この場合不飽和の程度の高いもの程尿素と反応しにくいいため、結晶部のヨウ素価も、またロ液部のヨウ素価も漸増する傾向を示す。次に結晶部から得られるアルコールの量とロ液部から得られるアルコールの量の比を見ると、前報の実験 4 と本報の実験 3 では尿素、溶媒量共に大体似ているが、 $1.17/7.81=0.15$ と $2.11/7.56=0.28$ で本実験の場合の方が大きい。また実験 6 は前報の 7 にくらべ尿素量、溶媒量が若干多い場合であるが $3.68/5.81=0.63$ で $3.04/5.11=0.59$ より大きい。この点からアセチル化アルコールをベンゼン・メタノール中で分別した時の方がアルコールをメタノールで分別した時にくらべ尿素付加物として沈殿する部分が多少多い。これは原料化合物の鎖長が増加したために付加物ができ易くなったためか、あるいは尿素付加物の溶解度がベンゼンの混合によつて減少するためと考えられるが後に述べるようにベンゼンを用いない場合もほとんど同じ数字を示すので、尿素付加物の沈殿量の差は、アルコールの尿素付加物と、アセチル化アルコールの付加物の鎖長の差に原因するものと思われる。たゞしそれらの結果として反応条件を変えても飽和アルコールと不飽和アルコールの分別効果は遊離のアルコールの場合のように著しく影響を受

表-2 ベンゼン・エタノール中におけるアセチル化脳油
アルコール、尿素付物加の分別

実験 番号	アセチル 化脳油ア ルコール g	ベンゼ ン cc	尿素飽和 エタノー ル* cc	結 晶 部			ロ 液 部		
				g	I.V.	S.V.	g	I.V.	S.V.
4	10.0	10.0	25.0	0.93	20.5	—	8.41	58.7	—
5	10.0	10.0	50.0	2.23	23.1	187.4	7.59	59.8	184.5
6	10.0	10.0	125.0	3.94	24.3	187.7	5.62	64.4	183.8

* 尿素 16 g/エタノール 100 cc

けない。したがつてアセチル化してもオレイルアルコールをとくに純粋に分離することは望めないように思われる。なおケン化価から判断するとロ液部のアルコールは主としてオレイルアルコールから成り、結晶部から採れるアルコールはセチルアルコールが主成分をなしている。このことは以下に述べる実験においても同様であり、かつ収率は 91.1~96.7%

であつた。

ii エタノールを溶媒に用いた場合

メタノールの代りにエタノールを用い、そのほかは i と全く同様にしてアセチル化脳油アルコールを分別すると表-2に示すような結果が得られる。

メタノールをエタノールにかえると、脳油アルコールをエタノール中で尿素と処理した時と同じように溶媒量、尿素量の多い点ではエタノールの方が多少すぐれた分別効果を示すようであるがその差は少く、したがつてオレイルアルコールの調製にエタノールを用いる効果はほとんどない。かつこの場合も前報の分別結果とくらべると、最大、最小のヨウ素価の差はなお小さく、尿素量、溶媒量の多い点ではメタノール中でアルコールを分別した場合よりも分別能が悪い。結晶部、ロ液部のアルコールのヨウ素価の変化は実験 i と同じ傾向を示し、結晶部から得られるアルコールの量が多い点もまた同様である。その理由は前項で述べた点と同一であろう。分別の収率は 91.5%~98.2% であつた。

iii アセチル化脳油アルコールを希薄溶液にした場合

更に分別条件を拡げるため、ベンゼン、メタノールの量を増し脳油アルコールのアセチル化物と尿素とを非常に希薄な状態で反応させ表-3に示すような結果を得た。

すなわち脳油アルコールのアセチル化物のベンゼン溶液をあらかじめメタノールに溶解した尿素と、実験 i と全く同様にフリマゼ法により反応させて結晶を生成せしめ、アセチル化アルコールを分別した結果である。

脳油アルコールのアセチル化物および尿素の濃度を低くするにしたがつて付加物の溶解量が増すため、29%、26%、18%の順で結晶部の量は次第に減少し、とくに主

としてアセチル化不飽和アルコールの付加物が溶解するために結晶部のヨウ素価は減少する傾向を示し、ロ液部とのヨウ素価の差は次第に大きくなるがそれ程著しくはない。したがつて予想されるように希薄状態は飽和アルコールの調製には多少効果はあるが、分別効果には大して影響はないように思われる。

iv アセチル化脳油アルコールを溶液としない場合

表-3 ベンゼン、メタノール中におけるアセチル化脳油アルコール、尿素付加物の分別 その2

実験番号	アセチル化脳油アルコール g	ベンゼン cc	尿素 g	メタノール cc	結 晶 部			ロ 液 部		
					g	I.V.	S.V.	g	I.V.	S.V.
7	8.0	50.0	8.0	50.0	2.19	20.6	186.9	5.36	59.5	184.8
8	6.0	50.0	6.0	50.0	1.37	17.3	187.2	4.44	61.9	184.8
9	4.0	50.0	4.0	50.0	0.65	16.4	—	3.03	62.3	183.4

表-4 メタノール中におけるアセチル化脳油アルコール、尿素付加物の分別

実験番号	アセチル化脳油アルコール g	尿素飽和メタノール cc	結 晶 部			ロ 液 部		
			g	I.V.	Sap. V.	g	I.V.	Sap. V.
10	10.0	62.5	2.29	20.0	187.6	7.12	60.6	183.5
11	10.0	125.0	3.68	23.1	187.4	5.81	65.7	184.2

脳油アルコールの濃度を極端に高めた場合としてベンゼンを全く用いず直接に尿素飽和メタノールとふりまぜて反応させた。その結果を表-4に示す。

上の結果を実験4, 6と比較するとわかるようにアセチル化脳油アルコールをそのまま用いても、ベンゼン10 ccに溶解して反応させてもその結果はほとんど変わらない。すなわちベンゼンの混入によつても付加物の溶解度は余り変わらないように思われる。

v 結晶生成の温度が分別に及ぼす影響

以上の実験は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ において、フリマゼ法により結晶生成、ロ別して結晶部とロ液部とを分けたが、次に尿素、アセチル化アルコール、メタノールを還流冷却器を付して加熱し、均一溶液から結晶を析出させる場合についてその析出条件を変えて実験を行った。すなわち反応液が一旦透明になつてからこれを流水にて急冷、室内放置、恒温ソウ内にて自然冷却と三通り行つた。20°C迄冷却するのに、流水による急冷は約20 min間、室内放置は約3時間を要し、恒温ソウ内で恒温ソウの自然冷却による時は、ほとんど12 hrを要した。その結果は表-5の通りとなり分別の差は見られなかつた。

なお冷却温度を変えた場合についても上記のようにして得た透明溶液を冷却し15°C, 20°C および 25°C の各温度になる迄流水にて急冷、同温度においてロ別して分別を行つた。表-6の示すように得られる結晶の I.V. がその収量によつて左右されることは前述の諸実験の場合と同様であり、とくに分別効果には影響がないようである。

vi 結晶洗浄の分別に及ぼす影響

表-5 冷却速度が分別に及ぼす影響

実験番号	冷却条件	結 晶 部	
		g	I.V.
12	流水急冷	1.85	20.0
13	室内放置	1.85	20.1
14	恒温ソウ徐冷	1.90	20.3

表-6 冷却温度が分別に及ぼす影響

実験番号	冷却温度	結 晶 部	
		g	I.V.
15	15°C	2.20	22.0
16	20	1.83	20.1
17	25	1.61	18.9

前報において結晶部のロ別にあたり、ベンゼンまたはクロロホルムを用いて結晶を洗浄すると飽和アルコール、不飽和アルコールの分別に好影響を与えることを認めたが、アセチル化アルコールの場合にも同様であつた。すなわち以上の実験ではiに述べたように10 ccのベンゼンで一回結晶を洗浄しているだけであるが1回では勿論不十分であり、洗浄を繰返すことによつて分別結果がどの位よくなるかについて実験した。その結果を表-7, 8に示した。表-7はベンゼン、表-8はクロロホルムで洗浄した結果である。洗浄液は毎回10 ccづつ用い、他の操作はフリマゼ法の実験 i~iv と全く同様である。

表-7, 8の示すようにベンゼンあるいはクロロホルムで洗浄することにより分別効果は非常に改良され、この場合も2回の洗浄でほとんど充分であり、ベンゼンの洗浄効果はクロロホルムよりまさつている。なお洗浄液について表-7 ベンゼンで結晶を洗浄した場合

実験番号	アセチル化脳油アルコール g	尿素飽和メタノール cc	洗浄回数	結 晶 部			ロ 液 部		
				g	I.V.	S.V.	g	I.V.	S.V.
18	10.0	62.5	0	2.83	32.8	186.4	6.53	60.6	184.1
19	10.0	62.5	1	1.98	20.4	—	7.46	59.1	—
20	10.0	62.5	2	1.74	15.5	—	7.78	58.6	—
21	10.0	62.5	3	1.71	15.0	186.5	7.82	58.3	182.9

表-8 クロロホルムで結晶を洗浄した場合

実験番号	アセチル化脳油アルコール g	尿素飽和メタノール cc	洗浄回数	結 晶 部			ロ 液 部		
				g	I.V.	S.V.	g	I.V.	S.V.
22	10.0	62.5	0	2.79	33.1	186.1	6.64	60.0	184.1
23	10.0	62.5	1	2.25	25.4	—	7.10	58.9	—
24	10.0	62.5	2	1.89	19.1	—	7.70	58.6	—
25	10.0	62.5	3	1.69	19.0	185.9	8.08	58.5	184.6

いて付加物に付着したアセチル化アルコールに対する溶解性、粘性、揮発性等を考慮の上、さらに実験を重ねる必要がある。

III. 総 括

1. アセチル化脳油アルコールをベンゼンに、また尿素をメタノールに溶解し、両液を反応させて尿素付加物を作り分別を行つた所、付加物として結晶沈殿する量が、相当する脳油アルコール・メタノール法より若干多くなることを認めた。これはアセチル化により炭素鎖長が大となるためと思われる。一方分別した結晶部、ロ液部のヨウ素価を脳油アルコール・メタノール法のそれに比べると条件により多少の差はあるが大体似た結果を示す。

2. エタノール中で分別を行つた結果も 1. の場合と同様であつた。

3. ベンゼン溶液中におけるアセチル化アルコールの濃度を希薄にした場合、およびアセチル化アルコールをそのまゝ処理した場合について実験を行つた結果は、分別効果については 1. の場合と大差はなかつた。

4. 尿素付加物の結晶析出条件を変え、加温均一溶液

の急冷、室内放置、徐冷の場合について実験したが、この時分別の差はほとんどなかつた。またロ過の際の冷却温度の差により結晶部の収量、およびヨウ素価は変わってくるが分別効果には差は見られない。

5. ベンゼンおよびクロロホルムを用いて結晶を洗浄した場合、洗浄の有効なこと、そしてベンゼンの方がクロロホルムよりまさつていことを確めた。なお洗浄については第一報で述べたように各種極性、非極性溶媒の洗浄効果について実験のまとも次第、他日発表する予定である。

終りにのぞみ絶えず御鞭達を頂いた梅沢、土屋両先生に深謝の意を表す。なお原料アルコールはミヨシ油脂株式会社より頂いた。こゝに付記して厚く感謝する次第である。(昭和29年11月 於名古屋 日本化学会油脂討論会講演) (昭和30年1月22日受理)

文 献

- 1) W.J. Zimmerschied, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1300 (1950)
- 2) 桜井洗, 工化 **57**, 50 (1954)
- 3) R.T. Holman, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 16 (1954)
- 4) 阿部, 渡辺, 日油会誌, **3**, 164 (1954)

すゝぎに関する研究

市原栄子*・松本芳枝*・矢部章彦**

Studies on Rinsing

Eiko Ichihara, Yoshie Matsumoto, and Akihiko Yabe

緒 言

洗浄後の繊維に残存する洗剤がその仕上効果を害し、或いは黄変、硬化等の影響を残すことは早くから注目されている。したがって洗浄後のすゝぎの重要性が強調されているにかゝらず、すゝぎの程度と繊維に残る洗剤の量の間の定量的研究は今まで試みられたことがない。われわれは Lister¹⁾の羊毛の洗浄工程がその後の染色工程において吸着残存する洗剤の不均一な分布のため、しばしば斑染を生ずる原因となることを指摘した報告からあらたな着想を得て、Barr & Stubbing²⁾によるカチオン活性剤を用いたアニオン活性剤の定量法を応用して、すゝぎの研究を行つた。すなわちまずアニオン活性剤のうち Alkylaryl sulfonate 系および Alkyl sulfate

系につき市販品2種、精製純品2種につき羊毛、モメン各繊維に対する吸着およびすゝぎによる脱着の詳細をしらべ、さらに絹、ビニロン、アセテートおよびアミラン等についても同様の実験を行い、すゝぎの効果に関してあらたな知見を得ることができた。

実 験

I アニオン活性剤の定量法

本定量法に関しては抽出法³⁾、カートリイジン法⁴⁾、リンモリブデン酸法⁵⁾、Epton 法⁶⁾、Barr, Oliver & Stubbing 法²⁾、Jones のメチレンブルー錯塩比色法⁷⁾、Edwards-Ewers らの改良法⁸⁾、Lewandowski 法⁹⁾、および木村和三郎氏の詳細な報告¹⁰⁾があるが、われわれの実験においては微量のアニオン活性剤を充分正確に定量することが必要である。カートリイジン法は濃度があまり希薄になると適用できず抽出法や旧来の重量法も同様に不適当である。Epton 法その他の二相滴定法は Hartley¹¹⁾の研究に端を発して、その後種々の改良が行われてきてい

* 千葉大学教育学部(千葉市市場町)
Chiba University

** お茶の水女子大学家政学部(東京都文京区大塚町)
Ochanomizu University