報 文

トール油に関する研究 (第7報)

22-オキシベヘン酸 (フェロン酸)

平井長一郎*・松本太郎*

Tail Oils. VII.

22-Hydroxybehenic Acid

Chōichirō HIRAI* and Taro MATSUMOTO*

トール油中のオキシ脂肪酸については古く 1928 年 Pyhäla¹⁾ によってスエーデン産トール油にリシノレン酸の存在を報告した文献がみられるのみである。

著者らはすでに本邦産トール油の成分などを研究したが、今回トール油から融点 96°C のオキシ脂肪酸 $C_{22}H_{44}O_2$ を単離した。このものは酢酸エステル、およびメチルエステルを与え、赤外線吸収スペクトルで 9.4 μ 付近に吸収極大を示すので、第一アルコール基の存在が認められる。さらにこのオキシ脂肪酸のアルカリ融解、あるいはクロム酸酸化により、ジカルボン酸 $C_{22}H_{42}O_4$ が得られること、またメチルエステルの分解蒸留によって、ビニル脂肪酸 $C_{22}H_{42}O_2$ が得られることからトール油中のオキシ脂肪酸は 22-オキシベヘン酸 (フェロン酸) に一致することを認めた。

フェロン酸は最初 Kügler²⁾ によってコルクウから単離された $C_{22}H_{44}O_2$ のオキシ脂肪酸で、その構造は Karrer, Peyer, Zega³⁾ によって研究され一時は α -オキシベヘン酸⁴⁾ とされたが、その後 Drake, Carhart, Mzingo⁵⁾ は 22-オキシテトラコサン酸であるとした。さらに近年 Guillemonate, Strich⁶⁾ はフェロン酸を過マンガン酸カリウム酸化するか、あるいはアルカリ融解することにより $C_{22}H_{42}O_4$ のジカルボン酸を得、またフェロン酸メチルエステルを減圧脱水蒸留して $C_{22}H_{42}O_2$ で表わされる不飽和脂肪酸を得、これを過マンガン酸カリウムで酸化して炭素数の 1 個少ない $C_{21}H_{40}O_4$ のジカルボン酸を得たこと、また Ribas, Gil-Curbera⁷⁾ はフェロン酸およびそのアセチル化物の尿素付加化合物生成量を検討し、尿素と付加体との比がそれぞれ 75.87%, 75.51% であることから水酸基が第一級であり、したがってフェロン酸の構造が 22-オキシベヘン酸であるとした。

フェロン酸すなわち、22-オキシベヘン酸の存在についてコルクウおよびカルナバロウ¹³⁾ 以外は知られていない。

著者らの得たオキシ脂肪酸、誘導体、酸化生成物および、分解蒸留生成物などの性状を文献と比較すると表-1 ~ 表-3 のとおりである。

表-1

	mp(°C)	酢酸 エステル mp(°C)	メチル エステル mp(°C)
22-オキシベヘン酸*	96	81~82	74
"	93~94 ⁷⁾	84 ⁸⁾	74~75 ⁸⁾
21-ドコセン酸*	62~63		
"	63 ⁹⁾		

* 今回測定したもの。

表-2

	mp(°C)	ジメチル エステル mp(°C)	ジエチル エステル mp(°C)
アイコサメチレン- 1,20-ジカルボン酸*	119~121	73	59~60
"	120~122 ⁹⁾ 122~124 ¹⁰⁾	71~72 ¹⁰⁾	61~ 61.2 ¹¹⁾

* 今回測定したもの。

表-3

	原材の種類	粗オキシ酸	
		mp(°C)	収量 (%)
北日本製紙トール油	エゾ松, トド松 70.4, 赤松 13, 枯損木 12.4, 広葉樹 4	87~89	0.9
王子製紙 "	赤松 70, ブナ 30	84~88	0.8
中越パルプ "	赤松 100	90~94	0.6
東海パルプ "	赤松 95, ブナ 5	89~92	0.4

* 日本大学工学部工業化学教室 (東京都千代田区神田駿河台) Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nihon University

また本研究に使用したトール油は北日本製紙株式会社より恵与されたもので、原材としてはエゾ松、トド松 70.4、赤松 13、枯損木 12.4、広葉樹 4 の配合であるが、他の原材を使用した場合のトール油中のオキシ脂肪酸含有量を本研究の測定法によって定量した値、および、粗オキシ酸の融点を示すと表-3 のとおりである。

実 験 の 部

トール油からオキシ脂肪酸の分離

本研究に使用した粗トール油の性状は酸価 134.3、ケン化価 149.3、不ケン化物 29.6%、脂肪酸 40.3%、樹脂酸 30.1% のものである。このもの 2 kg をナトリウム塩水溶液（固形分 20~25 %）とし、これにエーテルを加えて不ケン化物を除去し、残部のセッケン液を低温（20℃ 以下）に静置しておくに液面に白色結晶性物質が析出する。これを分取し、きょう雑のおそれある脂肪酸塩、および不ケン化物を除去するため水、エーテルでよく洗浄し、希塩酸で分解して遊離のオキシ脂肪酸を大量のエーテルで抽出する。抽出液は中性となるまで水洗し、脱水して活性炭処理したのちエーテルを留去す

る。さらに 10 倍量の *n*-ヘキサンで処理して析出部を得、これを粗オキシ脂肪酸とした。融点 87~89℃、収量 18 g（原料トール油に対し 0.9 %）。

他の原材を使用したトール油中のオキシ脂肪酸含有量および融点は表-3 に示すとおりである。

なおトール油をケン化し、不ケン化物をエーテル抽出して除去したのち、樹脂酸、脂肪酸混合物を得、これをメタノール（触媒 濃硫酸）でエステル化し、エステル化の難易により分離し得られる脂肪酸部を *n*-ヘキサンに溶解する。冷却後、不溶部のオキシ脂肪酸を分取しようと試みたが、オキシ脂肪酸は得られなかった。これは試料中のオキシ脂肪酸の含有量が少ないためと思われる。

さらにまた外山ら¹²⁾がミツロウからオキシパルミチン酸を分離した方法、すなわち試料を 55% エタノールで処理し可溶部からオキシパルミチン酸に富む部分を分取し、これを *n*-ヘキサンで処理して不溶部を得る方法を行ったが成功しなかった。トール油中のオキシ脂肪酸が分子量大で希アルコール不溶のためではないかと思われる。

図-1

(A) オキシベヘン酸 (実線) (B) 同メチルエステル (点線)

22-オキシベヘン酸

上記の方法で分取した融点 $87\sim 89^{\circ}\text{C}$ の粗オキシ脂肪酸 18 g はまず *n*-ヘキサンから数回再結晶を行い、さらにクロロホルムから再結晶を繰り返すと融点 96°C となる。収量 14 g。さらに再結晶を繰り返しても融点に変化はない。このものの赤外線吸収スペクトル (Nujol 法) は 図-1 (A) に示すとおりで、 9.4μ に吸収極大を示し第一アルコール基の存在が認められる。 $[\alpha]_D^{20}$, ヨウ素価 0, 中和価 157.8, 分子量 359 (Rast 法), $(\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3)$ としての計算値: 中和価 157.4, 分子量 356.6)

		C	H
分析	実測値	74.00	12.36
	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3$ としての計算値	74.11	12.44

このオキシ脂肪酸を常法により 5 倍量の無水酢酸と還流して得られる酢酸エステルはクロロホルムから再結晶すると、融点 $81\sim 82^{\circ}\text{C}$ となりさらに再結晶しても融点是不変。酸価 140.4, ケン化価 281.8 ($\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4$ としての計算値: 酸価 140.8, ケン化価 281.5)

なお酢酸エステルは水酸化カリウム-エタノールで加水分解すればもとの融点 96°C のオキシ脂肪酸が得られる。

またオキシ脂肪酸は 5 倍量のメタノールと硫酸触媒で加熱すると、メチルエステルを与え、これはアセトン、クロロホルムから再結晶すると融点 74°C の白色粉末状結晶となる。このものの赤外線吸収スペクトルは 図-1 (B) に示すとおりである。ケン化価 149.4 ($\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_3$ としての計算値 151.4)

		C	H
分析	実測値	74.50	12.48
	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_3$ としての計算値	74.54	12.51

21-ドコセン酸

上記の 22-オキシベヘン酸メチルエステル(融点 74°C) 2 g を小型クライゼンフラスコにとり、砂浴上にて 6 mmHg の減圧下に強熱すると $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ で約 0.5 g の留出物を得る。この留出物を水酸化カリウム-エタノールでケン化して得られる脂肪酸の融点は $61\sim 73^{\circ}\text{C}$ を示す。収量 0.45 g。このものにきょう雑すると思われる未分解のオキシ脂肪酸を除去するため、3 回 *n*-ヘキサン処理を行い、析出部を除き、ついでメタノールから再結晶を繰り返すと融点は $62\sim 63^{\circ}\text{C}$ で一定となる。収量 0.36 g。このものの赤外線吸収スペクトルは 図-2 に示すように 10.1μ , 11.0μ 付近に吸収極大がありビ

図-2 21-ドコセン酸

ニル基の存在を示している。ヨウ素価 72.6 ($C_{22}H_{42}O_2$ としての計算値 75.0)

		C	H
分析	実測値	77.93	12.49
	$C_{22}H_{42}O_2$ としての計算値	78.05	12.50

アイコサメチレン-1,20-ジカルボン酸

20 g の水酸化カリウムをニッケルルツボにとり砂皿上にて加熱融解し、温度が $250^{\circ}C$ に達したとき試料の 22-オキシベヘン酸 2 g を加える。このとき試料のカリ塩は融解水酸化カリウムに溶け込まずガム状を呈してかきまぜが困難である。温度を少しずつ上げ $300\sim 320^{\circ}C$ に至らせると、はげしくガスを発生し、試料は粒状となりかきまぜやすくなってくる。さらに $350^{\circ}C$ に 30 min 保つ。反応終了後、生成物は約 300 cc の温水に溶かし希塩酸で分解し、遊離した脂肪酸をエーテル抽出する。

抽出液は水洗後、脱水しエーテルを留去する。融点 $112\sim 113^{\circ}C$ 、収量 1.8 g。この抽出物をヘキサン、クロロホルムから再結晶を繰り返すと融点 $119\sim 121^{\circ}C$ となり、さらに再結晶しても融点に変化はない。このものの赤外線吸収スペクトルは 図-3 に示すとおりである。中和価 301.0、分子量 375 (Rast 法) ($C_{22}H_{42}O_4$ としての

計算値：中和価 302.8、分子量 370.6)

		C	H
分析	実測値	71.37	11.36
	$C_{22}H_{42}O_4$ としての計算値	71.31	11.43

またこのジカルボン酸を 3 倍量のメタノール-硫酸 (1%硫酸) と加熱還流して生成したジメチルエステルはメタノールから再結晶すると、融点 $73^{\circ}C$ となる。また同様にエタノール硫酸と処理して生成したジエチルエステルの融点は $59\sim 60^{\circ}C$ である。

		C	H
分析	実測値	73.23	11.79
	$C_{26}H_{50}O_4$ としての計算値	73.19	11.81

また、カリ溶融の代りに 22-オキシベヘン酸 2 g を 100 cc の氷酢酸にとかし、これに無水クロム酸 1 g を加え $80^{\circ}C$ にて 2 hr 酸化を行う。生成物をエーテル抽出し、水洗、脱水しエーテルを留去してクロロホルムから再結晶すると、融点 $119\sim 120^{\circ}C$ となる。収量 1.2 g。

このものは上記のカリ溶融生成物を混融しても融点降下しない。

以上の性状はアイコサメチレン-1,20-ジカルボン酸およびその誘導体の性状に一致する。

図-3 アイコサメチレンジカルボン酸

総 括

本邦産トール油について、これをナトリウム塩水溶液としてエーテルで不ケン化物を除いて 20°C に静置し、液面に析出する結晶から 22-オキシベヘン酸（フェロン酸）を単離した。その赤外線吸収スペクトル、誘導体の性状、分解蒸留生成物、酸化生成物などの性状、およびこれらの赤外線吸収スペクトルなどによってこれを確認した。

試料をいただいた製紙会社、ならびに実験に援助を得た本田満穂氏に深く感謝する。（昭和 32 年 10 月 日本化学会東海支部、油化学協会共催、油脂討論会講演）

（昭和 32 年 12 月 2 日受理）

文 献

- 1) E. Pyhäla, *Svensk Papperstidn*, **29**, 617 (1928)
- 2) A. Kügler, *Arch pharm.*, **22**, 217 (1884); *Ber.*, **17**, 213 (1884)
- 3) P. Karrer, J. Peyer, Z. Zega, *Helv. Chim. Acta*, **5**, 856 (1923)
- 4) F. Zetsche, G. Rosenthal, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 346 (1927); F. Zetsche, G. Sonderegger, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 632 (1931); F. Zetsche, M. Bühler, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 852 (1931)
- 5) N.L. Drake, H.W. Carhart, R. Mogingo, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 617 (1941)
- 6) A. Guielemonat, A. Strich, *Bull. Soc. Chim. France*, **17**, 860 (1950)
- 7) I. Ribas, G. Gil-Curbera, *Anal. Real Soc. Españ. fis. Quim.*, **47**, 713 (1951)
- 8) P. Chuit, J. Hausser, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 463 (1929)
- 9) L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **11**, 670, 1174 (1928)
- 10) K. Ziegler, W. Hechelhammer, *Ann.* **528**, 114 (1937)
- 11) 椎名, 工化, **43**, 414 (1940); **44**, 808 (1941); **46**, 386 (1943)
- 12) 外山修之, 外山泰久, 名大産研報告, No.6, p. 28 (1953)
- 13) K.E. Murry, R. Schoenfeld, *Australian J. Chem.*, **8**, 437 (1955)

油脂より二塩基性脂肪酸の製造に関する研究 (第 9 報)

ヒマシ油の常圧アルカリ融解によるセバシン酸

およびオクタノール-2 の中間工業的製造について

小 林 勝*・望 月 悌 二 朗**・中 出 章***

Preparation of Dibasic Acids from Fatty Oils. IX.
Pilot Plant for Preparation of Sebacic Acid and Octanol-2
by Alkali Fusion of Castor Oil under Ordinary Pressure

Masaru KOBAYASHI, Teijirō MOCHIZUKI and Akira NAKADE

I. ま え が き

第 1 報¹⁾, 第 2 報²⁾で小林はヒマシ油の常圧アルカリ融解によりセバシン酸およびオクタノール-2 を同時に好収量で得る製造条件を解明したが、筆者らはセバシン酸が現在アゼライン酸, アジピン酸などの脂肪族二塩基性酸とともに航空機用ジェットエンジンのグリースベースに、あるいは合成繊維, ポリエステル樹脂, 塩化ビニル樹脂の可塑剤の製造原料としてますます注目されている

ことより、この工業化に資する目的で中間工業的な装置の設計を行い、続いてこの運転を行った。以下、これらについて報告する。

II. 実 験 の 部

1. 中間実験装置

図-1 に示すような中間実験装置を建設し 表-1 にこれらの配置図の品名, 数量, 寸法, 材質, 規格などを示した (第 10 報に述べるエステル化装置も含む)。500mm φ × 600mm (118 l) 容量の 5/16 in 厚鉄板製反応がまの内側に 5mm 厚の銅板を内張り外側には 640mm φ のジャケットを付してアルカリ融解がま ① とした。まずジャケット内を真空ポンプ ⑩ で減圧にして下部に設けたダウサムの貯蔵タンク ⑩ よりダウサムを吸上げ、ジャケットの底部より加熱する方法を採った。ジャケット底

* 大阪市立工業研究所 (大阪市北区扇町)
The Osaka Municipal Technical Research Institute

** 摂津製油株式会社 (大阪市福島区安井町)
Settu Oil Mill Ltd.

*** 日本バルカー工業株式会社 (大阪府八尾町安中)
Nippon Valqua Industries Ltd.