ノエン酸, トリエン酸, テトラエン酸が多く含まれているのではないかと考えられる。

本研究を行なうに当たり, 終始御懇篤な御指導を賜った近畿大学平尾子之吉教授に対して厚くお礼申し上げ, 御校閲をいただいた東京工業試験所第 5 部長 土屋知太郎博士に深く謝意を表わす。日化会第 6 回関西石油化学講演会講演, 1958 年。

(昭和 34 年 2 月 27 日受理)

文 献

- 1) 高尾, 富山, 農化, **27**, 737, 741 (1953)
- 2) 山田, 北大水産研彙, **3**, 86 (1954)
- 3) 足立, 本誌, **9**, 522 (1960)
- 4) 足立, 本誌, **8**, 103 (1959)
- 5) 外山, 山本, 本誌, **2**, 195 (1953)
- 6) 足立, 本誌, **8**, 103, 154, 186 (1959), **9**, 151, 191, 194, 356, 359, 413, 522, 583 (1960)

高級脂肪酸エステルと金属ナトリウムの反応 (第 3 報)

高級 β -ケトエステルと高級ケトンの合成および性状

福 島 正 敏*・下 飼 勝 次 郎*

Study on the Reaction of Higher Fatty Acid Methyl Esters with Metallic Sodium. III.

Preparation of Higher β -Keto-esters and Higher Ketones and their Properties

Masatoshi FUKUSHIMA and Katsujirō SHIMOKAI

Abstract

Claisen condensation of higher fatty acid methyl esters was studied by using sodium methylate as the condensing agent. The condensation resulted in high yields of β -keto esters at reduced pressure, however it was difficult to proceed at normal pressure. Some properties of higher β -keto esters, including the reaction with hydroxylamine hydrochloride and KOH ethanol solution were discussed. The ketonic decomposition of higher β -keto esters was so quantitative that this may be easily utilized to analysis. Claisen condensation of C_6 ~ C_{18} fatty acid methyl esters was little affected by the chain length.

By the infrared spectroscopic study, some structural informations were obtained. These are as follows:

Higher β -keto esters have no resonance structures characteristic to enolic form, and the tautomerism is far on the side of ketonic form with increase of chain length. β -Keto esters derived from C_{12} ~ C_{18} fatty acid esters are almost in the ketonic state.

Properties of higher ketones which were prepared quantitatively from ketonic decomposition products were studied.

I. 緒 言

著者¹⁾は前報においてラウリン酸メチルの Bouveault et Blanc 還元生成物中に α -ラウロイルラウリン酸メチルが存在することを認めたが, これは反応中過剰となった金属ナトリウムがエステルを縮合させる結果であると考えた。著者らの使用した実験装置では金属ナトリウムは約 20 μ の粒径であるから, このような状態の融解ナトリウムはエステルの Claisen 縮合に対してきわめて強い活性を有するものと思われる。したがって脂肪酸エステルと金属ナトリウムの反応において Bouveault et Blanc 還元が行なわれないうにして, 縮合反応のみ行

なわせた場合には Claisen 縮合による β -ケトエステルの生成が予想される。酢酸エステルに対し液状の sodium dispersion を使用した場合, 反応時間を短縮し, アセト酢酸エステルの収率を増大しうるものであるが²⁾, この理由は sodium dispersion を使用する際, トルエンなどの溶媒の沸点においては塩基の縮合機能を制限するアルコラートとソジオアセト酢酸エステルのコンプレックスが分解しやすくなるためと考えられる。したがって液状の sodium dispersion を用いれば, 高級脂肪酸エステルの場合にも Claisen 縮合が起こるものと予想されるが, 実際にはこの主反応は還元を伴う縮合であって, 多量のアシロインを生成し β -ケトエステルの収率は比較的低い。高級 β -ケトエステルの合成法として sodium dispersion を使用するの是不適當である。

* 日本曹達株式会社二本木工場 (新潟県中頸城郡) Nihongi Factory, Nippon Soda Co., Ltd.

一方、高級 β -ケトエステルは RCOR 型の高級ケトン合成する原料としてはきわめて好適なもので脂肪酸誘導体の合成に対して種々の応用が考えられるので、プロピオン酸よりステアリン酸までの飽和酸エステルより高級 β -ケトエステル および 高級ケトン合成し、その性状を検討することにした。

高級 β -ケトエステルの合成反応は アルコラートを縮合剤として使用する方法³⁾ が知られているが、この要旨は可逆反応をできるだけ右側に移行させるため、生成するメタノールを系外に留去することである。この方法はエステル自体の沸点が高いため減圧下で反応を行ない得る利点があり、4~8 hr の反応でミリスチン酸までのエステルを縮合し得た。しかるに 高級 β -ケトエステルの分析法が明らかでないで、生成物の純度および収率は不明確である。この反応は当然アセト酢酸エステルの生成機構⁴⁾ に従うと思われるので、つぎの可逆反応を経由する。

この反応における高級 β -ケトエステルの収率は生成するメタノールを系外に留去する条件によってきまると考えられるから、アルコラートを縮合剤として使用する限り、問題は高級 β -ケトエステル自体の特性にある。

よって著者らはつぎの諸点を明確にすることを目的として本研究を行なった。

- (1) 純粋の高級 β -ケトエステルの諸性質
 - (2) ケトン分解反応の条件と高級ケトンの収率
 - (3) ケトン分解反応とカルボニル基含有率の関係
 - (4) 高級 β -ケトエステルの定量法
 - (5) ケト $\rightleftharpoons$ エノール平衡と赤外線吸収スペクトル
- 低級な β -ケトエステル、特にアセト酢酸エステルの場合にはケトン型の行なう定量反応としてヒドロキシルアミン塩酸塩との反応が応用され⁵⁾、エノール型の定量には銅錯塩法⁶⁾、臭素化法⁶⁾があるが、これらの方法は終点の判定がむづかしく、再現性が良くない上に脂肪酸の存在による影響をうけやすい。アセト酢酸エステルについては赤外線吸収スペクトルの測定結果が報告されているが^{7), 8)} 高級 β -ケトエステルの互変異性は今日なお明らかでない。高級 β -ケトエステルよりケトン合成する

場合、互変異性が何らかの影響を有することが予想されるので上記の諸点につき総括的な検討を行なうことにした。

II. 実験方法

1. 試料の調製

原料の脂肪酸メチルエステルはプロピオン酸よりステアリン酸までの8種の飽和酸のエステルを用いた。カブロン酸およびプロピオン酸のエステルは試薬の脂肪酸を2.5%の塩化水素を溶解したメタノールで加熱エステル化を行なった後、3%炭酸ナトリウム液で洗浄し、無水ボウ硝にて脱水後、エステルに対し5%の無水リン酸を加えて精留し、目的の沸点を有する留分を捕集した。

カプリル酸よりステアリン酸までのエステルはヤシ油と、2%の金属ナトリウムを溶解したメタノールの同量を加熱し、アルコールシスを行ない、アルコラートを塩化アンモニウムで分解し、水洗してグリセリンを除去し、3%炭酸ナトリウム液、つづいて温水にて洗浄後、無水ボウ硝にて脱水、さらに無水リン酸を加えて減圧下で精留し、各エステルの沸点を示す留分を捕集した。ステアリン酸メチルはオレイン酸メチルを含むので水素添加によってヨウ素価を0.1としたものを使用した。これらのメチルエステルの性状を表-1に示す。

表-1 脂肪酸メチルエステルの性状

脂 肪 酸	bp °C/mmHg	S.V.	A.V.
プロピオン酸	79.8~ 80.1	636.7	0.1
カブロン酸	85 ~ 86/85	433.6	0.1
カプリル酸	68 ~ 69/7	355.2	0.1
カプリン酸	99 ~100/7	301.5	0.2
ラウリン酸	124 ~125/7	261.0	0.2
ミリスチン酸	140.5~141.5/4	230.5	0.2
パルミチン酸	161 ~162/4	208.8	0.2
ステアリン酸	180 ~181/4	188.8	0.2

縮合剤に使用するナトリウムメチラートはトルエンを使用した sodium dispersion 中に精製メタノール(亜硫酸水素ナトリウムで精製、金属カルシウムにて脱水)をナトリウムに対し6倍量加え、ナトリウムの消失をまって過剰のメタノールおよびトルエンを留去し、150°Cにて6hr 窒素気流中で減圧乾燥を行なった後使用した。ナトリウムメチラートは吸湿あるいは少量のメタノールを残留すると縮合機能が著しく低下する。

2. 高級 β -ケトエステルの合成

1 l の三口フラスコ中にエステルおよびナトリウムメチラートを2:1のモル比で入れ、よく振ってから、これに長さ1mの空塔、窒素吹き込み用毛細管をつける。空塔は凝縮器を経て蛇管付き受器につなぐ。この受器は反応中留去するメタノールを捕集するため外部をドライアイスで冷却する。全装置を減圧にするため受器の

蛇管を固型のカセイソーダを入れた洗浄ビンを経て真空ポンプに接続する。真空の経路にガラスコックをつけ内圧の調節ができるようにしておく。反応に当たってはフラスコを油浴中に入れ、メタノールが適当に留出するよう温度および内圧を調節する。カプリル酸以下の場合にはエステルがメタノールとともに留出しやすいので空塔頂部の温度に注意する。本実験ではエステルがメタノールとともに留出しない条件下で β -ケトエステルの収率を求めることにした。メタノールがほとんど留出しなくなったときをもって反応終了とみなし、フラスコを室温に冷却し、計算量の希酢酸溶液にてナトリウム塩を中和し、ベンゼンにて β -ケトエステルを抽出。炭酸ナトリウム溶液にて洗浄。無水ボウ硝にて乾燥後、ベンゼンを回収する。ラウリン酸メチル以上のエステルより得た β -ケトエステルは無水メタノールより結晶。カプリン酸以下の場合には減圧蒸留を行ない、かくして得た精製 β -ケトエステルの酸価およびケン化価を測定した。粗製品はその一部をとり分析法を検討する試料に供した。

高級 β -ケトエステルはその性状を調べるため、液体のものはさらに減圧蒸留を行ない、所要の本留分のみを捕集し、固体のものは無水メタノールよりさらに3回再結晶を行なった。精製した β -ケトエステルは酸価、ケン化価を測定し、別に塩酸ヒドロキシルアミンによってカルボニル基の含有率を測定した。この場合ピリジン溶液中にてブロムフェノールブルーを指示薬とする方法⁹⁾に対し、ピリジン塩酸塩の完全中和点まで電位滴定を行なった。すなわち、試薬および測定法はつぎのとおりである。

試薬：0.5 N-NH₂OH·HCl；蒸留水 100 cc にメタノール水溶液より再結晶した塩酸ヒドロキシルアミン 35 g を溶かし、99%エタノールで希釈して 1 l とする。
ピリジン溶液；ピリジン 20 cc を 99%エタノールと混合して 1 l とする。

0.1 N-KOH；純カセイカリを 80%メタノールに溶解して調製する。

測定法：試料をクロロホルムに溶解して電位滴定を行な

溶液の組成 (cc) : 0.5 N NH₂OH·HCl 5,
ピリジン溶液 10, クロロホルム 10,
99%エタノール 35, 0.1 N HCl (90%エタノール) 10

図-1 ピリジン塩酸塩の電位滴定

う。塩酸ヒドロキシルアミン、ピリジン溶液、クロロホルム中におけるピリジン塩酸塩の完全中和点は図-1に示すように 4.70 であるから、この点まで電位滴

定を行なうことによって塩酸を定量した。この方法は β -ケトエステル中に少量の脂肪酸が混入していてもきわめて良好な結果を示す。

3. 高級ケトンの合成

5%カセイカリ-エタノール溶液中に β -ケトエステルを溶解しエタノールの沸点において 2 hr 反応させ、 β -ケトエステルを分解する。カセイカリは β -ケトエステル 1 mol に対し 2 mol を使用した。

α -ラウロイルラウリン酸メチル以上の β -ケトエステルは反応後蒸留水を加えることによってほとんど全量を沈殿させることができるが、 α -オクタノイルカプリル酸メチルおよび α -デカノイルカプリン酸メチルの場合は水を加えても沈殿しにくいので、エタノールを留去した。沈殿によって得たものはこれをろ過し、ベンゼンに溶解。エタノールを留去して得たものも同様にベンゼンに溶解し、水洗にてアルカリを除去。ボウ硝にて脱水後ベンゼンを回収した。生成ケトンは 99%エタノールより再結晶した。 α -ヘキサノイルカプロン酸メチルの場合は結晶を得ることがむずかしいので、ベンゼン回収後、減圧蒸留によって精製した。 α -ステアロイルステアリン酸メチルはエタノール中の溶解度がきわめて小さいので、5%カセイカリ-エタノール溶液の使用量を増して反応させ、ケトンの結晶はベンゼン溶液を冷却することによって収得した。かくて得た高級ケトンは融点(沸点)を測定し、II.2と同様な方法によってカルボニル基の含有率を測定した。

4. 高級 β -ケトエステルの赤外線吸収スペクトル

精製した高級 β -ケトエステルを二硫化炭素に溶解し、100 mg/cc 液の赤外線吸収スペクトルを測定し、アセト酢酸エステルのそれと比較して、ケト、エノール互変異性に関する考察を行なった。

溶液中における互変異性の変化を追跡するため、高級 β -ケトエステル 2.5 mmol をクロロホルム 5 cc に溶解し、1 N 酢酸銅溶液 5 cc を加え、加温し、エノールの銅キレート化合物をクロロホルム中に溶解させ、溶液を希硫酸にて分解後、エノール型と思われるものの赤外線吸収スペクトルを測定し、特性吸収の時間的変化を検討した。

III. 実験結果および考察

1. 高級 β -ケトエステルの合成

メタノールが留出しなくなった時間をもって反応終了とみなし、温度、圧力、反応時間および β -ケトエステルの収率を求めた。この結果を表-2に示す。

プロピオン酸メチルは反応中エステルの留出するのを防ぐため常圧で行なった。CB-12-2においてラウリン酸メチルを常圧で反応させ、減圧の場合と比較したが、高級脂肪酸エステルにおいては常圧の反応はきわめて進

行しにくいことが明らかである。アシル基の鎖長により、 β -ケトエステルの収率にいくぶん差があるように見受けられるが、カプリン酸以下の鎖長のものと、ラウリン酸以上のものでは精製の方法が異なるし、結晶操作においても無水メタノールに対する溶解度も同一ではないから、収率に及ぼす鎖長の影響は表-2のみでは結論し得ない。いずれにしても高級脂肪酸メチルは約 20 mm Hgの減圧下においては 4~5 hr で Claisen 縮合を行なうことは確かである。

β -ケトエステルの分析値中 S.V. と (A.V.) が著しく異なるのは、ケン化価測定時において β -ケトエステルより脂肪酸を生成しにくいことを示しているが、これが平均して 10 付近の値を示すのは不純物として混入している原料エステルのためか、あるいは酸分解反応によって脂肪酸を少量生成したかいずれかであると思われる。

2. 高級 β -ケトエステルの性状

表-2 高級 β -ケトエステルの合成

実験番号	メチルエステル	原 料				反 応 条 件			β -ケトエステル				
		メチルエステル		縮 合 剤 (CH_3ONa)		温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧 力 (mmHg)	時間 (hr)	g	%	A.V.	S.V.	(A.V.)
		g	mol	g	mol								
CB-3	プロピオン酸	176.2	2.000	54.0	1.000	67~69	758	7	58.3	40.4	7.3	398.4	—
CB-6	カプロン酸	300.0	2.319	62.7	1.160	90~95	75~80	7	167.4	63.7	0.7	251.3	9.0
CB-8	カプリル酸	250.0	1.583	42.7	0.791	90~95	20~25	5	146.5	65.2	0.5	202.4	9.3
CB-10	カプリン酸	250.0	1.343	36.3	0.672	105~110	15~20	4	152.1	66.6	0.5	169.4	9.7
CB-12-1	ラウリン酸	250.0	1.163	31.4	0.582	120~125	15~20	4	157.0	67.9	1.1	146.1	11.2
CB-12-2	ラウリン酸	91.0	0.423	11.5	0.212	120~125	758	8	2.1	2.5	1.6	144.8	11.8
CB-14	ミリスチン酸	250.0	1.027	27.8	0.514	125~130	15~20	4	158.9	68.0	1.9	129.1	12.1
CB-16	パルミチン酸	250.0	0.930	25.1	0.465	125~130	15~20	4	162.9	69.3	2.2	117.3	13.4
CB-18	ステアリン酸	225.0	0.757	20.5	0.379	125~130	15~20	4	152.2	71.5	2.4	106.7	14.6

(A.V.) ケン化価測定後の溶液を希硫酸にて酸性としエーテル抽出物を中和するに要するカセイカリの mg 数 (ケン化価測定試料 1g 当たり)

表-3 高級 β -ケトエステルの性状

β -ケトエステル R'CH ₂ COCH(R')COOCH ₃ R' =	bp (°C/mmHg) (mp)	A.V.	S.V.	(A.V.)	C O 基 (%)			FeCl ₃ 試 験	β -ケトエステル オキシム mp (°C)
					a 実測値	b 計算値	a/b×100%		
C H ₃	70.0/12	0.9	395.6	—	18.93	19.27	98.2	++	
C ₄ H ₉	126.8/6.5	0.6	250.0	7.8	12.12	12.35	98.2	+	
C ₆ H ₁₃	165.5/5	0.4	200.4	5.3	9.71	9.85	98.5	+	
C ₈ H ₁₇	206.5/5	0.3	168.1	3.5	8.11	8.21	98.8	—	
C ₁₀ H ₂₁	(41.4~42.0)	0.2	142.5	2.4	6.96	7.04	98.9	—	31.0~32.1
C ₁₂ H ₂₅	(49.4~51.8)	0.2	124.5	2.2	6.08	6.15	98.9	—	47.8~48.8
C ₁₄ H ₂₉	(54.2~56.6)	0.1	110.5	1.1	5.48	5.52	99.2	—	68.5~69.5
C ₁₆ H ₃₃	(56.7~59.3)	0.1	101.1	1.4	4.97	4.98	99.9	—	61.8~62.8

* FeCl₃ 試験 (エノール定性試験):

++ 2% FeCl₃ 溶液を加えたとただちに濃紫色を呈する。

+ 2% FeCl₃ 溶液を加えても呈色しないが、 β -ケトエステルのエタノール溶液に加えると紫色を呈する。

— エタノール溶液に加え、1hr 放置しても呈色しない。

** β -ケトエステルオキシム:

β -ケトエステルをエタノールに溶解し、塩酸ヒドロキシルアミンを加え、加温。エタノールを減圧下で留去し、生成したオキシムをエーテルにて抽出、95%エタノールより再結晶したもの。

いことより (A.V.) は (6) の反応が一部起こることを示す。

この反応は簡単に高級 β -ケトエステルを測定する方法となりうる。アシル基の鎖長の大きい場合 (6) の反応はきわめて起こりにくく、かつカルボニル基が定量的に測定されることと、エノール定性試験としての呈色反応がないことより高級 β -ケトエステルを結晶として取得した場合、この互変異性平衡はケト型の方向に傾いており、酸分解反応を起こす比率はこの互変異性平衡に何らかの関係があるように思われる。

3. 高級 β -ケトエステルの測定

表-3 に示した酸価、ケン化価および (A.V.) の値は種々の場合について高級 β -ケトエステルを測定する数値となる。すなわち塩基を縮合剤として合成した β -ケトエステル中には脂肪酸およびエステルが存在する。エステルはケン化価と (A.V.) の値が同一値を示すから、この差が β -ケトエステルの量を示すことになる。もちろん (A.V.) 中には酸分解反応による脂肪酸のごく少量が含まれるが、エステルの相当量を混入する場合にはこの影響は問題にならない。

酸価 a 、ケン化価 b 、(A.V.) を c とすれば β -ケトエステル 1g のケトン分解に要するカセイカリ (mg) を $(b-c)$ 、 β -ケトエステルの全量がトケン分解とした場合の β -ケトエステル 1g 当たりのカセイカリの mg 数を r とし、表-3 より各 β -ケトエステルについ

表-4 ケトン分解率 ($b-c/r$)

β -ケトエステル (R')	r	$b-c/r \times 100\%$
C H ₃ -	389.1	—
C ₄ H ₇ -	247.4	98.1
C ₆ H ₁₃ -	197.6	98.8
C ₈ H ₁₇ -	165.0	99.7
C ₁₀ H ₂₁ -	141.0	99.3
C ₁₂ H ₂₅ -	123.4	99.1
C ₁₄ H ₂₉ -	111.0	98.6
C ₁₆ H ₃₃ -	99.8	99.9

エステルの存在する場合にも依然として β -ケトエステ

ての $b-c/r$ 値を算出すると表-4 のとおりである。この値はケトン分解の比率を示す。すなわち高級 β -ケトエステルはその 98~99% はケトン分解することになり、 $(b-c)$ は

ルのケトン分解の量を示す特数となり得る。

よって著者らはこの値をケトン分解価と命名したい。脂肪酸、エステルの存在する場合、試料の酸価 a 、純脂肪酸の中和価 p 、純エステルのケン化価 q とし、試料の量を $W(g)$ とすれば

$$\left. \begin{aligned} \text{脂肪酸 (g)} &= (a/p) W \\ \text{エステル (g)} &= (c-a/q) W \\ \beta\text{-ケトエステル (g)} &= (b-c)/r W \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

これにより各成分の量を求めることができる。精製前の粗高級 β -ケトエステルをこの方法で分析した結果を表-5 に示す。これは表-2 に記した精製品をうる前の試料について行なった結果である。

α -プロピオニル プロピオン酸メチルの測定においては (A.V.) 測定時にプロピオン酸が水中に除去されるのでケトン分解価の決定が困難であり、低級 β -ケトエステルには本法は適用できない。これによるとカプロン酸以上の脂肪酸より誘導される高級 β -ケトエステルはエステルよりの収率は 74~77% であり、アシル基の鎖長の影響はないと考えられる。

4. 高級ケトンの合成および性状

実験結果を表-6 および表-7 に示す。

高級ケトンの収率が定量的であることは表-4 の結果より明らかであり、表-6 の収率が多少低いのは結晶時におけるケトンの損失によるものである。ケトオキシムの調製法は表-3 の場合と同様である。高級ケトンは低級ケトンと異なり、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの結晶を得にくい。

5. 赤外線吸収スペクトル

2.5~15 μ 域における高級 β -ケトエステルの赤外線吸収スペクトルを図-2 に示した。比較のためアセト酢酸エステルの測定結果を掲げた。この吸収スペクトルでは 3 μ 付近の OH 基と、6 μ 付近の CO 基による伸縮振動が問題であるが、いずれの試料においても 3 μ 付近の OH 基の伸縮振動による吸収はみられない。5.7~5.8 μ の CO 基の吸収は全試料に共通してみられるが、これよ

表-5 粗高級 β -ケトエステルの分析

実験番号	メチルエステル	粗 β -ケトエステル				β -ケトエステル		脂 肪 酸		エ ス テ ル	
		g	A.V.	S.V.	(A.V.)	g	%	g	%	g	%
CB-3	プロピオン酸	146.5	132.3	532.5	—	—	—	—	—	—	—
CB-6	カプロン酸	258.3	22.6	290.8	101.7	197.4	75.1	12.0	4.5	47.1	15.7
CB-8	カプリル酸	219.6	21.5	233.6	82.2	168.3	74.9	12.1	5.3	37.5	15.0
CB-10	カプリン酸	226.5	14.3	196.8	72.2	171.1	74.9	9.9	4.3	43.5	17.4
CB-12-1	ラウリン酸	230.7	8.5	160.9	54.1	174.7	75.5	7.0	3.0	40.3	16.1
CB-12-2	ラウリン酸	85.1	40.7	257.3	253.5	2.3	2.7	12.4	14.6	69.4	76.3
CB-14	ミリスチン酸	231.0	9.5	147.2	52.9	176.6	75.6	9.0	3.8	43.5	17.2
CB-16	パルミチン酸	236.1	8.6	130.4	45.3	181.0	77.0	9.2	3.9	41.5	16.6
CB-18	ステアリン酸	215.9	7.9	119.4	43.5	164.1	77.1	8.6	4.0	40.7	18.1

表-6 高級ケトンの合成

実験番号	R'/CH ₂ COCH(R')COOCH ₃		β-ケトエステル		カセイカリ		エタノール g	ケトン収率	
	R' =	β-ケトエステル	g	mol	g	mol		g	%
CK-6	C ₄ H ₉ -	α-ヘキサノイルカプロン酸	67.1	0.296	33.1	0.590	—	45.1	90.3
CK-8	C ₆ H ₁₃ -	α-オクタノイルカプリル酸	62.9	0.221	24.9	0.444	100	45.3	90.7
CK-10	C ₈ H ₁₇ -	デカノイルカプリン酸	60.3	0.194	19.9	0.354	250	52.8	96.4
CK-12	C ₁₀ H ₂₁ -	α-ラウロイルラウリン酸	58.6	0.147	16.6	0.296	600	48.4	96.8
CK-14	C ₁₂ H ₂₅ -	α-ミリストイルミリスチン酸	57.5	0.126	14.2	0.253	750	49.2	98.5
CK-16	C ₁₄ H ₂₉ -	α-パルミトイルパルミチン酸	56.4	0.110	12.3	0.220	1500	47.6	96.8
CK-18	C ₁₆ H ₃₃ -	α-ステアロイルステアリン酸	56.0	0.098	28.6	0.510	400 (ベンゼン)	44.6	90.3

表-7 高級ケトンの性状

R'/CH ₂ COCH ₂ R'		mp °C (bp °C/mmHg)	CO 基 含 有 率 (%)			ケトオキシム mp °C
R' =	高級ケトン		実 測 値 ^a	計 算 値 ^b	a/b×100%	
C ₄ H ₉ -	カプロノン	(113.5/18)	16.49	16.59	99.4	15.2~15.6
C ₆ H ₁₃ -	カプリオン	41.8 ~ 42.6	12.31	12.40	99.3	18.5~19.0
C ₈ H ₁₇ -	カプリン	57.2 ~ 57.5	9.86	9.93	99.2	19.8~20.2
C ₁₀ H ₂₁ -	ラウロン	70.0 ~ 70.5	8.18	8.24	99.3	40.8~41.1
C ₁₂ H ₂₅ -	ミリストン	78.1 ~ 78.6	6.98	7.06	98.9	49.3~49.7
C ₁₄ H ₂₉ -	パルミトン	82.2 ~ 82.7	6.20	6.26	99.0	57.7~58.1
C ₁₆ H ₃₃ -	ステアロン	86.1 ~ 86.7	5.49	5.56	98.9	64.3~65.0

りやや長波長側の 6 μ 付近の吸収はアシル基の鎖長によって大きな影響を受ける。すなわちアセト酢酸エステルにみられる 6.0~6.2 μ の吸収は他の β-ケトエステルではきわめて小さく、とくに α-ラウロイルラウリン酸以上では事実上消滅する。アセト酢酸エステルと β-ジケトンの測定結果^{7),9)}より、この付近の吸収は C=C と共役した C=O あるいは共役キレート環の生成によって、C=O の吸収が長波長側に移動した結果現われるものと考えられるから、図-2 のアセト酢酸エステルにみられる 6.00 μ の吸収が前者に属し、6.08 μ の吸収が後者に属することが明らかである。この吸収が α-プロピオニルプロピオン酸メチルにおいて急に小さくなるのはアセト酢酸エステルの活性メチレン基がアルキル基にて置換されることにより共役 CO 基の生成が少なくなり、この結果共役キレート環が生成しにくくなるものと考えられる。共役キレート環はエノール型より (8) 式に従って生成するものと考えられるから、高級 β-ケトエステルがこの形で共鳴安定化することは困難であり、特に α-ラウロイルラウリン酸以上ではその結晶はほとんどケトン型として存在するものである。

8.09 μ の吸収が鎖長の増大とともに減少するのも本測定における特長である。

図-2 β-ケトエステルの赤外線吸収スペクトル (その一)

図-2 β-ケトエステルの赤外線吸収スペクトル (その二)

つぎに銅キレート化合物をクロロホルム中で分解した結果を図-3に示す。α-ラウロイルラウリン酸メチルを用いた場合にはクロロホルム溶液を希硫酸で分解した直後と、10 min, 30 min および 19 hr 経過後でその吸収にはほとんど変化がみられない。3.15 μ および 6.75~6.90 μ の吸収はクロロホルムによるものであるから、この測定結果はメタノールよりの結晶を二硫化炭素中で測定した結果とほとんど変わらない。α-デカノイルカプリン酸と α-オクタノイルカプリン酸についても分解直後のものと 1 hr 経過後のものとは変化がみられない。すなわち高級 β-ケトエステルはアセト酢酸エステルと同様に銅キレート化合物をつくり得るが、この化合物より銅のみを取り出すとただちに、ケト型に変化するものであることがわかる。以上の事実より高級 β-ケトエス

ルのエノール型は溶液中においてきわめて存在しにくいものである。

この測定結果よりただちにエノール型を測定することはできないが、アシル基の増大によってエノール型の減少していく事実とケトン分解反応が定量的に進む事実よりみるとこの反応はケト型の行なう反応であるように思われる。

図-3 銅キレート化合物を分解後の赤外線吸収スペクトル

IV. 総 括

カプロン酸よりステアリン酸までの飽和脂肪酸とプロピオン酸のメチルエステルを原料とし、これをナトリウムメチラートを縮合剤として Claisen 縮合を行なわせ、相当する β-ケトエステルを合成する条件を求め、生成物の性状を明らかにした。これによると高級 β-ケトエステルの CO 基は塩酸ヒドロキシルアミンとほぼ定量的に反応してオキシムを生成すると同時に、カセイカーエタノール溶液とも定量的に反応し、ケトンを生成する。これは高級ケトンの合成は もちろん 高級 β-ケトエステルの特有反応として分析に応用し得るものであり、その基礎としてケトン分解価なる特数を提案し、実際にこれを適用することによって高級 β-ケトエステルの収率を

決定し、脂肪酸メチルエステルの Claisen 縮合がアシル基の鎖長の影響をうけないことを証明した。

高級 β -ケトエステルとアルカリとの反応はケトン分解のほか酸分解を行なうが、酸分解を起こす比率はアシル基の鎖長の影響をうけ、鎖長の短い場合やや顕著となるが、 α -ヘキサノイルカプロン酸以上のものにおいてはその量はきわめて少ない。

一方、赤外線吸収スペクトルを測定し、アセト酢酸エステルのそれと比較して共役ケトンと共役キレート環の生成がきわめて少なく、エノール型の持つ共鳴安定化構造がみられないことより高級 β -ケトエステルは分子量の増大とともにその互変異性はケト型に傾き、 α -ラウロイルラウリン酸以上のものは事実上ケト型として存在する。銅キレート化合物を誘導しうことはアセト酢酸エステルと同様であるが、これは分解によってただちにケト型となる。これらの吸収スペクトルの知見と化学的性質より、ケトン分解はケト型の行なう反応であろうと推定した。

また高級 β -ケトエステルのケトン分解反応の生成物中より高級ケトンを定量的に製取し、その性状を明らかにした。

にした。

化学関係学会連合秋季研究発表会、昭和 34 年 10 月報告。

本研究の発表許可をいただいた日本曹達社長 大和田悌二氏、赤外線吸収スペクトルの測定において御指導いただいた東京大学の御園生晃教授、田中誠之講師、実験に協力いただいた平岡道夫、小林康国の両氏に感謝の意を表する。

(昭和 35 年 2 月 25 日受理)

文 献

- 1) 福島, 本誌, **9**, 527 (1960)
- 2) O.D. Frampton, F.J. Nobis, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 404 (1953)
- 3) R.R. Bries, S.M. McElvain *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1697 (1933)
- 4) C.R. Hauser, B.E. Hudson, *Org. Reaction*, Vol 1, p.266 (1942)
- 5) H. Hieber, *Ber.*, **54**, 902 (1921)
- 6) K.H. Meyer, *Ann.*, **380**, 212 (1911)
- 7) R.S. Rasmussen, R.R. Brattain, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1073 (1949)
- 8) W.M.D. Bryant, D.M. Smith, *ibid.* **57**, 57 (1935)
- 9) L.J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4487

銅・クロム・マンガン酸化物触媒による 長須鯨油の選択水添について

工 静 男*・橋本利夫*・桑 田 勉**

On the Selective Hydrogenation of Whale Oil by the Copper-Chromium-Manganese Oxide Catalyst

Shizuo TAKUMI, Toshio HASHIMOTO and Tsutomu KUWADA

Abstract

The marine oils such as whale oil are the important raw materials in the hardened oil industry in our country. They are used as the edible fat products and soap etc., although none of these are considered as desired raw materials such as ordinary vegetable and animal fats because of their fish liked odor.

We have succeeded in gaining the completely deodored and low melting hydrogenated whale oil by the copper-chromium-manganese oxide catalyst.

In addition to the results, we have found that about 50% of cholesterol contained in whale oil has dehydrogenated to cholestenone during the hydrogenation of whale oil by the copper-chromium-manganese oxide catalyst.

1. ま え が き

銅・クロム・マンガン酸化物触媒 (KW 型触媒) の不

* 日揮化学株式会社 (東京都千代田区大手町) Chemical Research Department, Nikki Chemical Co., Ltd.

** 東京大学工学部 (東京都文京区本富士町) Faculty of Engineering, Tokyo University

飽和脂肪油中の不飽和結合に対する選択能に関しては、先に綿実油について詳記した¹⁾。本報においては、わが国の食用硬化油原料として重要である南氷洋長須鯨油を試料油とし、KW 型標準触媒である KW-1¹⁾ による飽和度を異にした水素化長須鯨油を調整し、各脂肪油の飽和度と含有高度不飽和脂肪酸グリセリドとの関係を検討し