脂肪族高級アルコールに関する研究 (第5報)

鰯油及び烏賊内臓油の BOUVEAULT-BLANC 還元及び尿素法 によるオレイルアルコールの製取に就て

益 山 新 六 (大阪市立工業研究所)

昭和 27 年 5 月 15 日 受理

Studies on the High Fatty Alcohols. Part V. Alcohols from Sardine and Calamary
Oils by Sodium Reduction and Preparation of Oleyl Alcohol by Urea Complexes.
By Shinroku MASUYAMA. (The Osaka Municipal Technical Research Institute)

前報⁽¹⁾に於て著者は椰子油の BOUVEAULT-BLANC 還元にてエチレングリコールモノエチルエーテル (以下セロソルブと称す) を使用し好結果を得たが、今回はこれを用いて魚油の還元を試み好収量で不飽和と高級アルコールを得た。そして此等不飽和と高級アルコール混合物より尿素法によりオレイルアルコールを得ることが出来たのでその結果を報告する。

従来より不飽和と高級アルコールは工業的には僅に抹香鯨油より得られるオレイルアルコールが唯一のものであつて、現在行われている油脂又は脂肪酸類の高圧還元法では不飽和アルコールを得ることが困難で、アメリカに於ける H. ADKINS⁽²⁾、わが国に於ける小森氏⁽³⁾等の研究も行われているが触媒使用量、収量等の点で未だ充分とはいへない。著者は此の点に着目してセロソルブを還元用アルコールとして使用し、金属ナトリウムと共に魚油の常圧還元を行い、不飽和と高級アルコールの収量を鰯油に於ては最高 85% に達せしめることが出来た。

魚油の BOUVEAULT-BLANC 還元には辻本氏⁽⁴⁾が鰯酸の研究中に、そのメチルエステルを金属ナトリウムと大過剰のメタノールで還元して少量の対応せる高度不飽和アルコール (沃素価 357) を得ている。その後川合氏⁽⁵⁾はアミルアルコールを用いて鰯油の還元を行い、30%の収量で高級アルコール混合物を得、これを減圧分溜に附し沃素価 259.7 のアルコールを得て水添することにより、 C_{20} の飽和アルコールを確認している。最近アメリカで多量に生産されるメンヘーデン油の常圧還元法が発表された⁽⁶⁾。これはメチルアミルアルコールを還元用アルコールとして使用している。

著者の実験では還元溶剤としてトルオール又はキシロールを使用し、セロソルブを理論量の 15%、金属ナトリウムを 8% 過剰に使用することにより容易に高級アルコール混合物を 80~85% の収量で得ることが出来た。

還元を使用せる鰯油は、近時の国内産鰯油の例にもれず沃素価低く、殆んど鯨油に近い値を示すので、これより得られたアルコールも沃素価低く鰯酸に相当する高度不飽和アルコール ($C_{21}H_{33}CH_2OH$ として沃素価 401.6) の含量は非常に少いと考へられ、これは実際尿素法による分離に於ても沃素価 200 以上のアルコールを得ることは出来なかつた。烏賊内臓油はこれに反し沃素価高く、従つて還元アルコールも高い沃素価を示すが、オレイルアルコールの含量は鰯油に比し少かつた。

尿素附加化合物生成による脂肪族飽和と不飽和化合物の分離に就ては今次大戦直前ドイツに於て発見され⁽⁷⁾その後アメリカで主として石油系炭化水素の分離に盛に応用されつつあるが⁽⁸⁾、油脂化学の分野に於ても脂肪酸エステルニトリル等の飽和と不飽和化合物の分離に応用されている。

大体此の尿素附加化合物 (Urea adduct) は脂肪族直鎖化合物と尿素又はチオ尿素が常温に於て附加化合物を作り沈澱析出するのであるが、此の adduct の構造に就ては SMITH の X 線的研究があるが⁽⁹⁾現在迄には不飽和化合物 (分子内に二重結合を 2 個以上有するもの)、側鎖を有する化合物及び環状構造を有する化合物は尿素と adduct を作らないことが認められている。そして此の adduct は水又は稀酸と 40~60° に加温すると再び元の成分に分れる性質を持つている。そして adduct 生成に際し同一炭素連鎖を有する化合物の場合は、飽和化合物が先ず最初に結合して沈澱するので飽和と不飽和化合物の分離が可能である。又オレイン酸とパルミチン酸 (又はラウリン酸) の如く不飽和で長連鎖のものと飽和で短連鎖のものとは、どちらが先に結合するかと言うことに就てはあまり研究されていないが、ラウリン酸とリノレン酸ではラウリン酸が先に結合するということが報告されている⁽¹⁰⁾。著者の実験ではオレイルアルコールとセチルアルコールの場合は、殆ど完全に沈澱部にセチルアルコール、濾液部にオレイルアルコールが来て分離可能であつた。

これらの事実を利用して著者は尿素法により鰯油及び烏賊内臓油還元アルコール混合物よりオレイルアルコールを製取せんとして実験を試み、鰯油アルコールからは 3 回、烏賊油アルコールからは 4 回、尿素と adduct を作ることににより前者からは 33%、後者からは 26% の収量でほぼ純粋なオレイルアルコールを得ることが出来た

実 験 の 部

I. 鰯油の還元 還元を使用した鰯油は尼崎市前田製油所より寄贈を受けたもので、橙黄色、 20° にて白色固体を一部析出せる敗油臭強き油であつて、その鹼化価 184.5、沃素価 111.0、酸価 2.81 を示す。これを常法によりアルカリ精製を行い、酸価 0.14 として実験に使用した。エチレングリコールモノエチルエーテル (セロソルブ) は日本曹達製のものを 30 cm の WIDMER 分溜管を附し分溜し、沸点 $129\sim 133^{\circ}$ の部分を使用した。

還元操作は 1 l の三頸コルベンに能率よき還流冷却器と気密攪拌器及び滴下漏斗を装置し、最初金属ナトリウムとトルオール (又はキシロール) を入れ油浴中で加熱、ナトリウムを熔融させ急速に攪拌し、ナトリウムを微粉状に分散させて後加熱を止め、油浴温度が 140° になつた時滴下漏斗より鰯油、セロソルブ及びトルオール (又はキシロール) 混合溶液を滴下する。反応は順調に進行し、途中反応物の凝固も起らず還流もあまり激しくない。もし還流があまり激しくなれば試料溶液滴下速度を減少させる。試料を注加し終つたら再び加熱を始め、油浴を $150\sim 160^{\circ}$ に保ち引続き攪拌して金属ナトリウムを完全に反応させる。金属ナトリウム粒が全部消失したら加熱を止め、油浴温度が $100\sim 110^{\circ}$ になつたら、水 50 cc を徐々に加え加水分解を行う。溶剤及びセロソルブの除去には滴下漏斗を水蒸気導入管に換え、還流冷却器を下向冷却器に換えて攪拌加熱し、油浴を $110\sim 120^{\circ}$ に保ちながら水蒸気蒸溜を行うと能率よく短時間でセロソルブ及び溶剤を完全に回収することが出来る。水蒸気蒸溜後は静置して上層の高級アルコール層を冷後エーテルで抽出し、エーテル溶液を水洗乾燥後エーテルを溜去して、やや芳香性のある魚油臭を有する淡黄褐色液体として粗高級アルコール混合物を得た。Table 1 にその結果を示す。

Table 1. Sodium Reduction of Sardine Oil.

Exp. No.	Oil (g)	Sodium (g)	Cello-solve (cc)	Xylene or Toluene (cc)	Reaction Time (min)	Product Alcohol (g)	Yield (%)
1	25	12.0	50	100	2.0	12.5	55.0
2	25	8.2	18	100	4.5	13.0	57.0
3	50	16.4	35	150	5.0	32.5	77.5
4	50	16.4	35	250	7.0	31.5	69.0
5	50	16.4	35	150	5.0	28.5	62.6
6	50	16.4	35	150*	15.0	37.5	82.3
7	50	16.4	35	150*	13.5	39.0	85.5

Table 2. Vacuum Distillation of Sardine Alcohol.

Fraction	Pressure (mm Hg)	Boiling Range ($^{\circ}$ C)	Weight % of Alcohol	I. V.	OH. V.
1	7	~ 170	14.3	61.9	209.1
2	7	$171\sim 180$	21.7	79.1	196.3
3	7	$181\sim 205$	38.3	116.3	195.1
4	7	$206\sim 210$	15.2	155.8	176.2

Residue 10.2 158.5 141.0

但し I. V. (沃素価) は WIJS 法, OH. V. (ヒドロキシ価) は無水醋酸ピリジン法で測定した (以下全部同様)。

Table 3. Sodium Reduction of Calamary Oil.

Exp. No.	Oil (g)	Sodium (g)	Cello-solve (cc)	Toluene (cc)	Reaction Time (min)	Product Alcohol (g)	Yield (%)
1	50	16	35	150	14.0	30.0	64.3
2	50	16	35	130	11.0	33.0	72.4
3	50	16	35	110	9.0	31.5	68.0
4	75	24	52.5	150	16.5	51.0	74.5
5	75	24	52.5	120	11.5	54.0	79.0

III. 鰯油還元アルコールより尿素法によるオレイルアルコールの製取 実験 (I) により得た高級アルコール混合物 50 g を 250 cc 三頸コルベンに取り、無水メタノール 10 cc、尿素 25 g を加え $55\sim 60^{\circ}$ に加温し

この粗アルコールを減圧蒸溜に附して Table 2 の如き結果を得た。

Table 2 より明かなる如く還元アルコール中には C_{13} より C_{22} 迄の炭素連鎖を有するアルコールが含有されている。

II. 烏賊内臓油の還元 上記鰯油と同時に寄贈を受けた烏賊内臓油を使用した。この油は工場に於てアルカリ精製済のもので赤褐色透明、鹼化価 179.5、沃素価 186.5、酸価 0.46 を示す。これをそのまま乾燥濾紙で濾過して試料とした。

還元装置、試薬等は総て前記鰯油還元の時と同一のものを使用した。還元条件は最初からセロソルブ及び金属ナトリウムの使用量を理論量の 20% 及び 14% 増とし、溶剤使用量及び反応時間を変えて実験を行い Table 3 の如き結果を得た。

これを同様に減圧蒸溜に附して次の如き結果を得た (Table 4)。

Table 4. Vacuum Distillation of Calamary Alcohols.

Fraction	Pressure (mm Hg)	Boiling Range ($^{\circ}$ C)	Weight % of Alcohol	I. V.	OH. V.
1	3	~ 165	23.7	66.0	218.1
2	3	$166\sim 175$	19.7	99.5	202.2
3	3	$176\sim 185$	13.1	144.1	195.3
4	3	$186\sim 195$	13.6	173.1	190.0
5	3	$196\sim 204$	20.1	197.6	185.5
Residue			9.0	159.5	149.5

つつ1時間攪拌する。放冷後吸引濾過し、沈澱をメタノール 20 cc で洗滌し、よく圧搾して母液と分ち、濾液は減圧下にメタノールを溜去し、少量生成せる附加化合物を分解するために水 40 cc を加え 40° に加温攪拌して放冷後、油状液をエーテルに取り水洗乾燥後エーテルを溜去して [F-1] を得る。一方濾紙上の沈澱は水 150 cc と共に 40° に加温しよく攪拌して附加化合物を分解し、上部に浮く油状液を冷後同様にエーテルで振取り、水洗乾燥後エーテルを溜去して [P-1] を得る。以下 Fig. 1 に示す如く操作してオレイルアルコールを得ることが出来た。オレイルアルコール以上の高度不飽和アルコールは尿素と adduct を作り難いので、此の方法により個々の成分を単離することは不可能であるが、濾液部より最高沃素価 192.3 の高度不飽和アルコール混合物を得た。

Fig. 1. Preparation of Oleyl Alcohol by Urea Complexes from Sardine Alcohol.

VI. 鳥賊内臓油還元アルコールより尿素法によるオレイルアルコールの製取 実験(II)により得たるアルコール 50 g を原料として(III)と同様に Fig. 2 の如く処理してオレイルアルコールを得た。

Fig. 2. Preparation of Oleyl Alcohol by Urea Complexes from Calamary Alcohol.

V. 尿素法によるオレイルアルコールとセチルアルコールの分離 オレイン酸メチル(椿油よりリチウム塩アルコール法により作れるもの)のBOUVEAULT-BLANC還元によつて得たオレイルアルコール(沃素価 93.5, ヒドロキシ価 208.5) 3 g, 和光純薬製純セチルアルコール 3 g をメタノール 90 cc に溶解し, 300 cc 三頸コルベンに入れ 60° に加温しつつ攪拌し, これに尿素 18 g を加え 3 時間攪拌を続ける。1 夜放置後生じた白色沈澱を吸引濾過, 水 40 cc で分解し常法によりエーテルに取り, 水洗乾燥後エーテルを溜去すると白色固体アルコール 2.7 g を得た。その沃素価は 18 を示す。濾液は減圧でメタノールを溜去後水 40 cc で分解, 常法により黄色液体アルコール 2.1 g を得, その沃素価は 81.7 を示す。これによりセチルアルコールはメタノール溶液

中より尿素と共に附加化合物を作つて先に沈澱し、オレイルアルコールは濾液中に溶存して分離が行われた事を示す

実験結果の考察

金属ナトリウムとアルコールを使用する常圧還元にて第 4 報で始めて著者が使用したセロソルブにより、今回同様に好結果を収めた。本報に於ては主として溶剤使用量及び反応時間と収量との関係に就て調べたが、油に対し溶剤を 3 倍程度使用する時に最もよい結果が得られることがわかつた。溶剤使用量がこれ以下の時は反応中間生成物の溶解が完全でないために、又これ以上の時は予め油とセロソルブ及び溶剤の混合物を予熱して置かないと反応物の温度低下により収量の減少を来すものと考えられる。

セロソルブは椰子油の還元を使用した時と同様に反応物質に対する溶解性が良好で、溶剤使用量はイソブタノールに比し極めて少量で足り、米国で広く使用されているメチルイソアミルアルコールと同程度でよいことがわかつた。尿素附加化合物の生成に際しては分離を完全ならしめるために吸引濾過時の洗滌溶剤による結晶の溶解流失には特に注意し、なるべく圧搾をよく行つて洗滌溶剤使用量を少くして能率化する必要がある。

総 括

(1) アルカリ精製を行つた鰯油及び烏賊内臓油を金属ナトリウムとエチレングリコールモノエチルエーテル及びトルオール (又はキシロール) を溶剤として使用して常圧還元を行つて収量良く対応する高級アルコール混合物を得た。

(2) 高級アルコール混合物を減圧蒸溜に附し各溜分の沃素価及びヒドロキシル価を測定した。

(3) 高級アルコール混合物よりメタノールを溶媒として尿素附加化合物を作り飽和と不飽和アルコールの分解を行いオレイルアルコールを得た。

(昭和 26 年 11 月 4 日, 日本農芸化学会臨時大会に於て講演)

(2) 益山: 科学と工業, 25, 82 (1951);

(2) H. ADKINS: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1 (1937).

(3) 小森: 工化, 41, 419 (1932).

(4) 辻本: 工化, 28, 330 (1925).

(5) 川合: 日化, 47, 227 (1928).

(6) E. H. PRYDE: *J. Am Oil Chemists' Soc.*, 28, 16 (1951).

(7) F. BENGEL: *Experientia*, 5, 200 (1949); *C. A.*, 44, 1910 (1950).

W. SCHLEUK, Jr.: *Ann.*, 565, 204

(1949); *C. A.*, 44, 3900 (1950).

(8) W. J. ZIMMERSCHIED: *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2947 (1949); *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1300 (1950); O. REDLICH: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4153 (1950).

(9) A. E. SMITH: *J. Chem. Phys.*, 18, 150 (1950).

(10) W. SCHLENK and R. T. HOLMAN: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5001 (1950); H. A. NEWAY: *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2538 (1950).

Summary

(1) Unsaturated long-chain fatty alcohols were prepared in good yield by the reduction of sardine and calamary oils with sodium and ethylene glycol monoethyl ether (Cellosolve) in toluene or xylene.

(2) These alcohols were fractionated by vacuum distillation and the iodine values of the fractions were observed.

(3) A new method of fractionating long-chain fatty alcohols on the basis of their degree of unsaturation has been found in extractive crystallization with urea. Separations of sardine oil alcohol and calamary oil alcohol are shown, and the preparation of oleyl alcohol by this method is outlined.