醱 酵 と 有 機 合 成

Fermentation and Organic Synthesis

(5月19日第19回講演會に於る講演要旨)

加 藤 辨 三 郎*

Benzaburo Kato

今次大戰前より著しい進歩を見せました世界各國の合成化學工業は戰時中加速度的的發展を示し、就中米國に於ける石油或は天然瓦斯を利用する一聯の合成化學工業の發達は其の最たるものと云えると思います。

此等の合成化學は少し前までは専ら醱酵法にその生産を獨占せられたかの觀がありました。アルコール、ブタノール、アセトン等の合成に迄發展致しまして現在米國ではそれ等の生産額中の相當量を合成法によるものが占めるに至りました。

併し乍らこの様な傾向を見て直ちに醱酵工業は終には合成工業に屈從すべき運命にあると考えるならば非常な誤りと云う可きであります。

醱酵法には合成法の追隨を許さない長所があるので、その一例として現在米國に於てすら飲料用酒精は専ら醱酵法に依り製造せられて居る一事を以つてしても概ねお察しがつく事と思います。

私は醱酵工業のもつ次の様な特長から、日本に於ては醱酵法は非常に重要であり且まだまだ發展するものである事を信じて居ます。その特色の第一は醱酵工業の主役は微生物である事で、微生物と云うものは世界各國、國境を撰ばず存在するものでありますから、それ等の菌の中から優良菌を分離し培養する事には何の制約も受けませんし、且一旦優良菌が発見されますと、飛躍的な發展がもたらされます。

亦これ等の研究の爲には膨大な研究設備も必要としません。現に我國の醱酵工業が技術白書では世界の水準を行つて居ると述べてありますが、それ程でもないにしても先進諸外國に左程遜色を示さないのはこの様な爲だと思ひます。

今一つの大きな特色は醱酵工業は工程が比較的簡單である爲に設備資材が僅少で済み且それ等は現在の日本に於ても何等製作に關し材料面技術面共に困難のないものであります。

早く云えば醱酵槽と蒸溜器さえあればよろしいと云つた様な譯でこの點非常に簡便であります。

この點になりますと合成化學の方は工程が複雑な上に高温、高壓、酸、アルカリ等を要するもの多く従つて設備、資材の面でも勢 膨大となり、個々の裝置の設計上、或は材質上の點等でも基本的の研究課題を包藏し、實驗室的に成功しても工業化にはまた別の困難を伴うことが多いのであります。即ち合成工業の方は、日本の総合的の技術水準の向上なくしては容易に發展し得ないと云う缺陷があります。

私はこの様な觀點に立ちまして前々から醱酵と合成との兩者の長所を合理的に結合し短所を補う生産方式を確立したいと考えて居る次第であります。

拙、次に醱酵法と合成法とを巧みに組合せて目的物の生産を行つて居る二、三の工業のことを述べて見たいと思ひます。

先づヴィタミンCの合成であります。葡萄糖から出發致しまして第1表の化學式で示しました様な工程を経まして作られるのですが、大半の工程が合成化學の方式で行われます中で、ソルビットからソルボースを作る工程は醋酸菌の一種を用い迴轉醱酵槽中で、酸化醱酵を行わせる所が非常に面白い所であります。

勿論純合成的に作る事も可能なのでありますが、醱酵法を併用した方が有利なのであります。

次に面白いのは終戦後我國でも非常な發展を致しました醱酵法によるベニシリンの生産です。この場合は前のヴィタミンCの場合と異り醱酵液中に合成化學藥品で

*協和醱酵工業株式會社社長

あるフェニール醋酸を添加し、醗酵に依り生産される F. G. X. K. の四種のペニシリンの中で、体内で最も有効であるペニシリン G の生産率を増加せしめるのがその目的であります。

即ちフェニール醋酸を添加しますと醗酵液中に生じたペニシリンの母體構造とも云う可きものの側鎖にフェニール醋酸が入りペニシリンとなるのであります。

この様に目的物の化學構造上の一部分を培養液に添加する事に依り所期の物質が容易に得られる場合にその物質をプレカーサー（先驅物質）と呼んで居ます。

プレカーサーはフェニール醋酸に限らず數百種も米國では研究されて居りまして、此の方法に依り種々の構造を有する新ペニシリンの生産に成功して居ります。

ペニシリンの化學構造式は第2表を参照下さい。

以上は醗酵と合成とを工程の中に直接結びつけた例ですが、この外に醗酵によつて得られた製品を一つの間體と考へ、それを出發點として色々な有機合成品を合成する工業が考えられます。

第2表 ペニシリンと先驅物質

ペニシリン名	R	V/mg
F	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1500
G	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1667
X	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	900
K	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	2300

第1表 ヴィタミン製造工程

先驅物質(1) フェニール醋酸 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$

フェニール醋酸	G 含量 (培養液)
添加	80 ~ 90 %
無添加	30 ~ 50 %

(2) N-ブチル-メルカプト アセチック アシッド

N-ブチル-メルカプト メチール ペニシリン 3300 V/mg

(3) N-アリル-メルカプト アセチック アミド

N-アリル-チオエチル ペニシリン 1640 V/mg

その一例として少々話は古く戦時中の事になるのですが、ブタノールからイソオクタン合成があります。

即ち醗酵法に依りブタノールを作りまして、これを原料として、脱水、重合、異性化等の工程を経てイソオクタンにする事には種々の困難を味いましたが兎も角可成りの量のイソオクタンの生産に成功致しました。

この間のデータは軍の秘密でありましたので未発表でしたが幸いその一部が手許にありますので御参考に供

したいと思います。

第3表を御参照下さい。

第3表 ブタノールよりイソオクタン

反応生成物の量的関係

ブタノール 1000 kg より	ブテンガス 1000 kg より	ブタノール 1000 kg より
ブテンガス 700 kg	ダイマー 650kg	イソオクタン 440 kg
分解ガス 25	トリマー 50	イソドデカン35
副生油 65	未反応ガス 280	副生油 56
水 200		
計 980	計 980	計 531

製品イソオクタンの性質

- (1) 比重 (15/4°C) 0.713
- (2) オクタン価 92
- (3) 反応 中性
- (4) 分溜性状

第4表 D. O. P. 製造工程

3. 水素添加

2-エチル-ヘキシル-アルコール (オクチルアルコール)

4. エステル化

我社では一番オーソドックスの方法を採用して居ます
 ジオクチルアタレートはヴィニール樹脂用可塑剤として
 不可欠のものでありまして我社では昨年秋よりパイロ
 ットプラントに依る試験生産してから、漸く自信を得まし
 たので本年五月より 30 t プラントの稼動を開始致しま
 した。

初 溜	10%	50	90	97	乾 点
97.2cc	103.0	106.7	110.8	114.9	119.0

(5) 蒸気圧 0.138 kg/cm²

(6) 硫黄化合物 0.032%

(7) 硫酸吸収量 0.36%

(8) 成分試験

不飽和炭化 水素	芳香族炭化 水素	ナフテン系 炭化水素	パラフィン 系炭化水素
0.39%	0.06%	2.10%	97.45%

(9) 冷却試験 -50°C 合格

も一つの例を申し上げます。現在我社で行つて居りま
 すブタノール、アセトン、アルコール等の醗酵産物を利用
 し、各種エステル合成、誘導體の製造等でありま
 すが、この中新しいものはジオクチルフタレートの製造で
 ありまして、その方法は次の通りであります(第4表参
 照)。

その製品の品質試験成績の結果(第5表参照)、電線被
 覆用のヴィニール樹脂には可成り好適である事が判明致
 しましたので大いに自信を得まして益々研究に、増産に
 拍車をかけて居る次第で御座います。

これらは、ほんの一例に過ぎないのでありまして醗酵
 製品から出發する有機合成品は現在でも既に數十種あり

第5表 諸 性 質 — 覧 表

		試 料			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
凝 固 点 (C°)		-36	-34	—	-55
比 重 (20°C)		0.986	0.984	0.984	0.990
粘 度 (Centi Poise)		73	—	52	84
加 熱 減 量	3 hr	—	—	—	1.00
	5 "	0.45	0.34	1.32	—
	24 "	0.61	0.54	2.69	—
	48 "	0.70	0.65	2.87	—
酸 價		0.14	0.11	0.16	0.041
	105°~48hr	0.19	0.25	0.37	—
固 有 抵 抗 Ω_{cm}	20°C	3.5×10^{10}	—	2.1×10^{10}	—
	40	1.4×10^{10}	7.6×10^9	5.3×10^9	—
	80	—	—	1.7×10^9	—
誘 導 率	20°C	6.06	—	8.66	—
	40°C	5.75	6.21	8.02	—
tan δ (力率) (1kc)	20°C	0.011	—	0.003	—
	40	0.027	0.048	0.102	—

將來益々増加する可能性があります。私はそういふ一連の工業を醗酵合成工業と呼んでいるのでありますが、微力ながら今後その方面の開発に努力致し度いと考えて居ります。

有機合成を専攻しておいでになる皆様方にも何卒大いに御協力を仰ぎ度いものであります。

(昭和 25 年 6 月 22 日受理)

鹽化ヴィニル樹脂工業の直面する技術的諸問題

Technical Problems of Polyvinyl Chloride Industry

(5月19日第19回講演會に於る講演要旨)

水 谷 久 一*

Kyuichi Mizutani

1. 緒 言

米國の昨年度消費量の中で我々が最も關心を拂つたブ

*工業技術院東京工業試験所技官

ラストイツクス關係に於て遂にヴィニルがトップに立つた。即ち第1表⁽¹⁾に示す如く 1948 年第1位であつた石炭酸樹脂を抜いて、1949 年には 36000 萬 lbs の消費量に達した。勿論ヴィニルの中で鹽化ヴィニルが大半を占