

# 不飽和脂肪族化合物の水酸化について (予報)

(13, 14-Dihydroxydocosan-1-ol の生成)

大原 幸子・篠崎 侑一

On the Hydroxylation of Unsaturated Aliphatic Compounds.

(Formation of 13, 14-Dihydroxydocosan-1-ol)

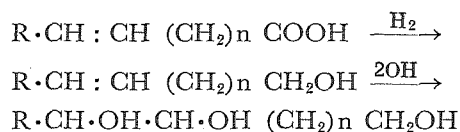
Sachiko OHARA and Yuichi SHINOZAKI

In this study we dealt with the hydroxylation of the higher fatty alcohols or their fatty acid esters. This paper is a preliminary report which communicated a preparation of 13, 14-dihydroxydocosan-1-ol from the ethyl erucate.

オレフィン系化合物のエチレン結合位における水酸化(グライコール化)には定量的方法として古くから Bertrand 法がある。しかしこの方法はアルカリ水溶液中で  $\text{KMnO}_4$  による酸化を行うことが条件となつていて、水酸化をうける物質がアルカリで加水分解をうけるようなもの(例えばエステル等)、アルカリ溶媒に溶解または分散しにくいもの(例えば高級アルコール等)の場合は全く用いることが出来ない。近年エチレン化合物のエポキシ化物、水酸化物が工業的に生産されるに至つて、過酸々化の手法が急速に発展してきた。

著者らは DORÉE<sup>1)</sup> に従い、不飽和脂肪アルコール類およびその高級脂肪酸エステル類の過醋酸酸化による水酸化を試み、これに伴つて起る水酸化物の酸化的開裂につき研究した。

本報では本研究の予報として、先ず次式に示した順序でエルシン酸から 13, 14-dihydroxydocosan-1-ol の合成の実験結果について概略を報告する.\*



## 実 験 の 部

### (1) 13-Docosen-1-ol (エルシルアルコール) の合成

Adkins 触媒<sup>2)</sup> 発見以来、諸家の触媒研究によつて 高压還元法による脂肪酸から同数炭素数をもつ高級アルコールの合成は急激に発展し、最近では高級アルコールの工業的製造も次第に高压法に変つてきたもようである。<sup>3)</sup> しかし不飽和脂肪酸から同数炭素数をもつ不飽和直鎖高級アルコールを 高压還元法によつて直接合成するためには、選択触媒能を附与する特殊な考案が必要であり<sup>4)</sup>、反応条件に制約が多くなる。これに対し金属ナトリウムによる還元法 (Bouveault et Blanc 法) は常圧下で選択的還元 ( $-\text{COOH} \rightarrow -\text{CH}_2\text{OH}$  のみ) を行うことが出来、HANSLEY

\* 尚、プラジシルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコールおよびオレイルオレエートの水酸化については次報の予定である。

(1953)<sup>5)</sup>の改良研究以来、金属ナトリウム生産コストの低下と共に、遂に本邦においてもこの方法による工業的生産が始められるに至つた。従来から  $C_{18}$  以下の不飽和アルコールについてはよく研究、報告されているが、 $C_{22}$ -monoene-ol についてはオレイルアルコールと類型に取扱われ、個々の性状が未だ詳らかでない。著者らはナタネ油 ( $n_D^{20}$  1.4671, I. V. 100.9) をエタノリス (ナタネ油 3 l に N/5 NaOH 5 l を加え、攪拌しながら  $30^\circ\text{C}$  で 90min 反応させた) により混合脂肪酸エチルエステル ( $n_D^{20}$  1.4542) に換え、減圧分留を行つて  $220\sim 232^\circ\text{C}/3\sim 5\text{mmHg}$  の留分 ( $n_D^{20}$  1.4568, I. V. 68.9) を採り、P. A. LEVENE<sup>6)</sup> による Bouveault et Blanc 改良法によつて第一アルコールに還元した (40 ml の沸とうトルエン中に金属ナトリウム 14 g を分散させ、この中に前記エルシン酸エチル 23 g のエタノール溶液を滴下し、エタノール 100 ml を追加して反応させた)。\*\*

合成された粗エルシルアルコール (I. V. 71.2) について尿素附加体による分別を行つて、混在する飽和アルコール (I. V. 56.8) を除いた後、更に減圧分留を行つて、 $245\sim 255^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$  の留分より、 $n_D^{20}$  1.4610, I. V. 77.3 (計算値 78.20), アセチル価 154.0 (計算値 153.05) の如き性状をもつエルシルアルコールを得た。

#### (2) エルシルアルコールの過醋酸による水酸化

気密攪拌器、温度計、冷却器をとりつけた内容 100 ml の丸底フラスコに、上述のエルシルアルコール 5 g、氷醋酸 30 g、30% 過酸化水素水 10 g、メタ磷酸 0.5 g を加え、パラフィン浴で  $102\sim 104^\circ\text{C}$  に加熱しながら 1 hr かきまぜ反応させた。反応物は一夜放置の後分液ロートに移し、大量の蒸留水を加え、エーテルアルコール (2:1) で抽出し、水洗の後、溶剤を留去し、これに 100 ml の N-KOH メタノール溶液を加え、1 hr ケン化した。これを分液ロートに移し、160 ml の蒸留水を加え、200 ml のエーテルで抽出し、水層を更に 100 ml ずつのエーテルで 2 回抽出し、エーテル溶液を全部合せ、フェノールフタレンによつてアルカリ性を呈しなくなるまで水洗し、無水芒硝で乾燥の後、約 40 ml まで濃縮し、室温に冷却の後、結晶 (A) を濾別した。収量 2.7 g (54%)。濾液部からは I. V. 11.7 をもつ淡黄色固脂 1.3 g を得た。結晶 (A) は更に 10 倍量の醋酸エチルより再結を繰り返すと、次の性状を示す融点  $89.5^\circ\text{C}$  の白色結晶を得た。

#### 元素分析 (微量法)

	分析値	計算値 ( $C_{22}H_{46}O_3$ として)
C%	73.45	73.68
H%	12.94	12.93
アセチル価	350.21	350.19

上記分析結果から結晶 A は dihydroxydocosan-1-ol に該当することを認めた。

### 要 約

エルシン酸エチルを Bouveault et Blanc 法により還元して 13-docosen-1-ol を合成し、これから過醋酸酸化により 13,14-dihydroxydocosan-1-ol を合成した。この物質の融点は  $89.5^\circ\text{C}$  であつた。

\*\* 外山氏<sup>7)</sup>によると Bouveault et Blanc 法によるオレイン酸の還元中においては、エチレン結合位の異性化はおこらないとされているが、著者らがエルシン酸エチルより同様の方法によつて得たエルシルアルコールにつき赤外線吸収スペクトルを測定すると、 $970\text{cm}^{-1}$  に trans と思われる弱い吸収がみとめられたので、これらの点については尙次報において検討したい。

## 引用文献

- 1) DORÉE, P. (1942) : J. Chem. Soc., 447~483.
- 2) H. ADKINS and R. CONNOR (1931) : J. Am. Chem. Soc., **53**, 1091 ; H. ADKINS, K. FOLKERS (1931) : J. Am. Chem. Soc., **53**, 1095.
- 3) Chem. Eng. News (1958) 46 ; Ind. Eng. Chem. (1959) ; 51, 13.
- 4) 篠崎祐一他 (1940) : 日本特許 136, 022 ; 小森三郎 (1940) : 日本特許, 137,804.
- 5) V. L. HANSLEY (1935) : J. Am. Chem. Soc., **57**, 2303 ; U. S. Pat., 2,096,036 ; 2,158,071.
- 6) P. A. LEVENE, C. H. ALLEN (1947) : Helv. Chim. Acta, **30**, 1741.
- 7) 外山修之 (1924) : 工化, **27**, 468.