

# ナタネ油およびその脂肪酸の酸化に関する研究

(第3報)\* ケトヒドロキシベヘン酸の生成について

大原 幸子・篠崎 侑一

Studies on the Oxidation of the Rape Seed Oil and its Fatty Acids.

III. On the Formation of the Ketohydroxybehenic Acid.

Sachiko OHARA and Yuichi SHINOZAKI

In this report we dealt with a Hydroxylation of erucic acid using an aqueous solution of potassium permanganate. Under the weak alkalic condition at the range of pH 9.0-9.5 we obtained a 13,14-Ketohydroxybehenic acid (a slight yellowish white powder, m. p. 72.5°C).

About such a ketolization of monoenic C<sub>22</sub>-fatty acid and its optimum yield condition, we discussed from the reaction temperature and the concentration of reactant.

## ま え が き

著者らは、純エルシン酸をアルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液によつて酸化し、13,14-ジオキシベヘン酸を合成するに際し、しばしば収量が非常に低くなり、且つかなり顕著に副反応生成物としてケト性物質を伴ふことに出会した。G. KING および J. E. COLEMAN<sup>1,2)</sup> らはオレイン酸カリウムの過マンガン酸カリウム水溶液によるゆるやかな酸化について再検討し、この反応の経路が、反応時の pH に著しく影響されることを認めた。<sup>3)</sup> 即ち、反応によつて生成する KOH を中和し、反応時の pH を常に 9.0~9.5 の範囲に保ちながら反応を進めると、オレフィンと MnO<sub>4</sub> イオンから生成する中間生成物と考えられる環状エステルの加水分解の速度が低下し、1個の OH 基と1個の  $\begin{array}{c} | \\ -C-O-Mn \\ | \end{array}$  を生成する階程を生じ、続いて  $\begin{array}{c} -C-C- \\ || \quad | \\ O \quad OH \end{array}$  の生成を導くことになるとその機構を説明している。

著者らは本報にてエルシン酸カリウム水溶液の中性溶液におけるケトール化反応について検討した結果を報告する。

## 実 験 の 部

### I. 原 料

純エルシン酸としてナタネ油混合脂肪酸メチルエステルを減圧下に分留し、210~215°C/3 mm Hg のエルシン酸メチルエステル留分を取り、尿素附加物法により純化した後、加水分解して得られた遊離脂肪酸を更に 80% エタノールより2回再結したもの (m. p. 34°C, 中和価 165.13, ヨウ素価 75.4 (C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> としての計算値: 中和価 165.71, ヨウ素価 74.98)) を使用した。実験に使用したその他の試薬類はすべて試薬特級品を用いた。

### II. 酸化方法

\* 第1報 (過酸化について) (1956) は油化学, 5, 222~226; 第2報 (エルシン酸の酸化分解について) (1956) は油化学, 5, 226~229誌上に発表した。

毎回エルシン酸をモル当量にあたる水酸化カリウム水溶液で中和して得られたエルシン酸カリウム水溶液を所定の温度に保ち、はげしくかきまぜながら過マンガン酸カリウム水溶液(含有絶対量を常にエルシン酸1モルに対し、1.33モルの割合にした)を滴下し、同時にpHが常に9~9.5になるように1.5N硫酸を細流として滴下することによつて調節を行いながら酸化を行った。20分間にて過マンガン酸カリウム溶液を添加し終るようにし、5分経過の後に飽和重亜硫酸ソーダ水溶液をイオンの着色がなくなるまで加え、更に濃塩酸を加える。析出浮上した白色絮状物を吸引口過し、水洗の後、N/2水酸化カリウムメタノール溶液にて処理した後、注意深く酸性化し、エーテル抽出を行い、メチルオレンジにて酸性を示さなくなるまで水洗、エーテルを留去すると、淡黄色固脂状の粗反応生成物が得られた。

### III. 反応生成物の分離

粗反応生成物を8倍量の温ベンゼンに溶かし、一夜室温に放置し、析出した結晶(P-I)をロ別する。ロ液から減圧にてベンゼンを留去すると、淡黄色固脂状物が得られた。この物質を更に5倍量の正ヘキサンにより再結し、析出した結晶(P-II)をロ別した。このロ液から溶剤を減圧留去すると、黄色軟脂状物質(P-III)が残つた。

以下それぞれの部分について分析吟味してみると、P-Iは白色結晶で、四酢酸鉛によるグライコール試験で陽性を示し、20倍量のジオキサンより3回再結することにより、m. p. 131.5°C、中和価149.8、水酸基価299.9 ( $C_{22}H_{44}O_4$ としての計算値：中和価150.59、水酸基価301.18)を示す13,14-ジオキシンベヘン酸が得られた(収量P-Iに対し90%)。なおこの物質につき赤外線吸収スペクトル\*\*をしらべると、 $1070\text{ cm}^{-1}$ にトランス型グリコールによる鋭い吸収がみられた。

P-IIはm. p. 61.8~64°C、中和価217.2を示し、10倍量の酢酸エチルより再結をくりかえすと、m. p. 72.5°C、中和価151.2、水酸基価152.2 ( $C_{22}H_{43}O_4$ としての計算値：151.41)を示す帯微黄白色結晶(P-IIa)を得た。このP-IIaにつきC、H元素分析を行つた結果、

測定値：C=71.08%，H=11.99%

$C_{22}H_{43}O_4$ としての計算値：C=70.92%，H=11.90%

のようであつた。

次にP-IIaの赤外線吸収スペクトルを測定すると、P-Iのジオキシンベヘン酸においてみられた $1070\text{ cm}^{-1}$ のトランス型グリコールによる吸収が全くなく、 $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ に巾広いOHの吸収がみられた。また $1695\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ にケト基による強い吸収がみられるが、カルボキシルC=OのためケトールC=Oと判別しにくい。

そこでBrady法により、P-IIaをメタノール溶液中で室温にて2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させると、m. p. 144°Cの橙黄色針状結晶のヒドラジンをつくつた。

更にRIGBY<sup>4)</sup>の方法にならつて、P-IIaを酢酸-エチルセロソルブ(1:3)に溶かし、 $Bi_2O_3$ を計算量より50%過剰に加え、110°Cに加熱し、90分間よく攪拌しながら反応させ、熱時Biをロ別した後、ロ液を放冷すると、黄色の絹糸光沢を示すm. p. 92.5°(エチルセロソルブより4回再結)のジクトベヘン酸(P-IIa')が得られ、これを常法に従い0-フェレンジアミンを反応させると、m. p. 43°Cのキノキサロ化合物が得られた。

別にA. S. HENICKら<sup>5)</sup>の方法に従い、P-IIaおよびP-IIa'につき、ベンゼン溶液中でトリクロル酢酸を触媒として2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体とした後、水酸化カリ

\*\* 島津AR275型自記赤外線分光光度計(NaClプリズム使用)によつた。

ウムエタノール溶液を加えて発色させ, 10分の後吸光度を測定\*\*\*すると, P-IIa は 446 m $\mu$  と 524 m $\mu$  に, P-IIa' は 510 m $\mu$  と 530 m $\mu$  に極大吸収を示し, それぞれの吸光係数を計算すると,

$$P-IIa : \lambda 446 m\mu (E=14,120), \lambda 524 m\mu (E=14,580)$$

$$P-IIa' : \lambda 510 m\mu (E=29,200), \lambda 530 m\mu (E=28,030)$$

であつた。

なお P-IIa の精製時における酢酸エチル溶液を減圧濃縮し, 析出した白色結晶 (P-IIb) は m. p. 112°C, 中和価 430 (C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> としての計算値 459.30) を示し, この物質の KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定した結果, 既知のウンデカンジカルボン酸と同一の吸収曲線を示した。

以上の結果より, P-II は 13,14-ケトヒドロキシベヘン酸 (P-II に対し約 75%) と, エルシン酸の二重結合位における分解生成物であるウンデカンジカルボン酸からなっていると推定される。

P-III にあたる部分はヨウ素価 21.3, 中和価 197.5 を示し, 前記 A. S. HENICK の方法によりケト基の定量を行うと, なお 15.5~20%にあたるケトヒドロキシベヘン酸を含んでいた。P-III を更にアセトンより再結すると, m. p. 73.5°C, 中和価 160.8 を示す絹糸光沢をもつ鱗片状結晶が極く微量得られた (この物質は別に調製した純ベヘン酸と酷似の赤外線吸収スペクトルをあたえた)。なお P-III をエチルエステルにかえ, ヒドロオキサム酸法<sup>5)</sup>によりペーパークロマトグラフィーを行つた結果, ペラルゴン酸の存在もみとめられた。即ち P-III には分解生成物やケト酸などの混在していることがうかがわれる。

#### IV. ケトール化反応条件の検討

II項において述べた酸化方法について, 反応条件 (反応温度, 反応液の濃度) がケト酸生成量に及ぼす影響を, 以下のように検討してみた。

##### (1) 反応温度の影響

反応中の pH を前記のように一定に調節しながら, 反応温度を 10°C 以下 (従来一般に採られた反応温度) に保つた場合と, 30°C 附近に高めた場合について比較すると, 第1表に示したような結果を得た。

Table 1. Effect of Reaction Temperature on the yield of Ketohydroxybehenic Acid.

Exp. No.	Concentration (mol)		Reaction		Yield (%)	
	Potassium erucate	KMnO <sub>4</sub>	pH	Temp. (°C)	P-I	P-II
A-1	0.1	0.05	9.0~9.5	10	12.5	10.3
A-2	0.1	0.05	9.0~9.5	10	24.6	17.2
B-1	0.1	0.05	9.0~9.5	27~30	35.0	36.0
B-2	0.1	0.05	9.0~9.5	28	22.1	24.2
B-3	0.1	0.05	9.0~9.5	27~30	29.3	27.9

P-II 即ち主としてケトヒドロキシベヘン酸より成る部分の収量だけについて考えるときは

\*\*\* 島津 QB50 型光電分光光度計によつた。

反応温度として従来オレイン酸において試みられた  $10^{\circ}\text{C}$  以下の温度を採るより、 $25^{\circ}\text{C}$  以上において反応させる方が好結果をあたえた。

## (2) 反応液濃度の影響

エルシン酸カリウム水溶液および過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を变化させるとき、生成物収量に及ぼす影響について調べた結果、第2表のようになった。

Table 2. Effect of Ratio of Reactant Concentration on the Yield of Ketohydroxybehenic Acid.

Exp. No.	Concentration (mol)		Total water amount (ml)	Reaction		Yield (%)	
	Potassium erucate	KMnO <sub>4</sub>		pH	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	P-I	P-II
C-1	0.1	0.05	300	9.0~9.5	10	12.5	10.3
C-2	0.1	0.1	200	9.0~9.5	10	19.8	8.3
C-3	0.1	0.15	175	9.0~9.5	10	16.7	11.1
C-4	0.13	0.13	150	9.0~9.5	10	9.35	25.6
D-1	0.02	0.0266	1000	9.0~9.5	30	6.92	10.0
D-2	0.04	0.0532	500	9.0~9.5	30	0.5	26.7
D-3	0.10	0.05	300	9.0~9.5	30	35.0	36.0
D-4	0.08	0.106	250	9.0~9.5	30	21.0	38.4

全般に P-II の収量については反応溶液の濃度を濃くするほど高くなる傾向がみられた。

## V. ジオキシン化反応条件の検討

従来、オレイン酸のアルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液による水酸化は極めて容易に進行し、殆んど定量的にジオキシンステアリン酸が得られるとされたが、<sup>6)</sup> 同様の条件をエルシン酸に適用すると、得られるジオキシンベヘン酸の収量は可成り低かつた (第1報参照)。この事実に関して、前項の結論を参考として、反応温度や反応濃度について再検討してみると、第3表のような結果を得た。即ちエルシン酸については  $10^{\circ}\text{C}$  以下の温度で、しかも希薄溶液での反応においては殆んど水酸化が進まない。少くとも  $30^{\circ}\text{C}$  に温度を上昇させ、溶液濃度を濃くすることによって、水酸化物の収量が顕著に増加することを認めた。

Table 3. Relation between the Condition of Reaction (Concentration and Reaction Temperature) and the Yield of Dihydroxybehenic Acid.

Exp. No.	Concentration (mol)		Total water amount (ml)	Reaction temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Yield of P-I (%)
	Potassium erucate	KMnO <sub>4</sub>			
E-1*	0.005	0.266	2200	10	2.96
E-2	0.005	0.266	2200	30	33.85
E-3	0.1	0.266	300	10	46.30
E-4	0.1	0.266	300	30	58.50

\* This reaction condition corresponds with the original report (Report 1).

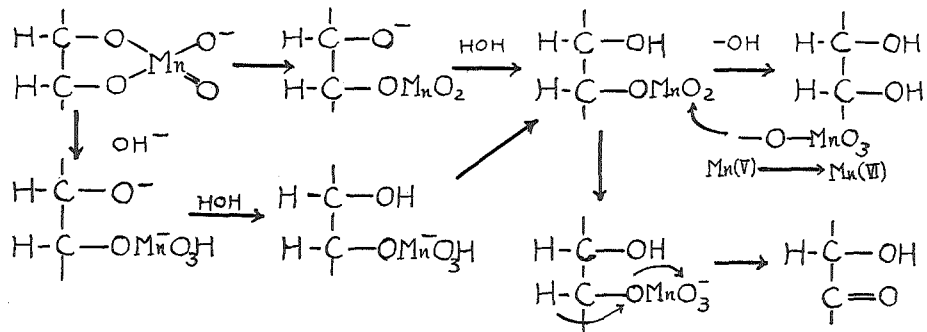
## 要 約

従来オレイン酸のような C<sub>18</sub>-不飽和脂肪酸からジオキシン化合物の合成法として、広く用いら

れている過マンガン酸カリウム酸化の条件(反応液の濃度が著しく希薄)をエルシン酸に試みたところ,  $10^{\circ}\text{C}$  以下の温度では殆んど反応が進まない. 又反応中 pH を  $9.0\sim 9.5$  に調節してケトール化反応を試みても, 上記同様反応はあまり進まない. 即ちエルシン酸の水酸化, ケトール化は共に少くとも  $25^{\circ}\text{C}$  以上の反応温度が必要である.

COLEMAN らによつて指摘されているように極端に希薄な溶液で反応を行うと, 却つてケトール化物の生成量が減少してゆく. しかし濃厚溶液で反応を行うときは, 反応による pH 変化の調節が円滑にいきにくいいため, ケトール化と共にジオールの生成も顕著となる. このことは K. B. WIBERG ら<sup>7)</sup> が考えているように, ケトール化とジオール化の2つの反応型が共通の中間物から生成され,  $-\text{OMnO}_3^-$  イオンと  $\text{OH}$  イオンが反応の進行を競合する結果であろうと推察した(第1図参照).

Fig. 1.



ケトール化物として, エルシン酸から m. p.  $72.5^{\circ}\text{C}$  を示す 13,14-ケトヒドロキシペヘン酸が得られた.

終りに臨み 実験中いろいろ御教示を賜つた本学部岩佐順吉助教授に対し, 又元素分析をお願いした京都大学農学部三井哲夫研究室の方々に対し, 茲に厚く御礼を申し上げます.

## 文 献

- 1) G. KING (1936) : J. Chem. Soc., 1786.
- 2) J. E. COLEMAN, C. RICCIUTI and D. SWERN (1956) : J. Am. Chem. Soc., **78**; 5342.
- 3) A. S. HENICK, M. F. BENGA and J. H. MITCHELL (1954) : J. Am. Oil Chemists' Soc., **31**; 88.
- 4) WENDLER, SLATES, TRENNER and TISHLER (1951) : J. Am. Chem. Soc., **73**; 719, 上尾庄次郎 (1955) : 最新の化学とその応用, **7**; 6.
- 5) 井上吉之, 野田万次郎 (1950) : 農化, **23**; 294, 363, (1951) : **24**; 291, 295, (1952) : **25**; 496.
- 6) A. LAPWORTH and E. N. MOTTRAM (1925) : J. Chem. Soc., **127**; 1629, 船久保英一 (1953) : 有機化合物確認法, 中巻; 135.
- 7) K. B. WIBERG and K. A. SAEGBARTH (1957) : J. Am. Chem. Soc., **79**; 2822.