

# 不飽和脂肪族化合物の水酸化について

(第1報) 高級不飽和アルコールの水酸化物

篠崎 侑一・大原 幸子\*

On the Hydroxylation of Unsaturated Aliphatic Compounds.

I. On the Hydroxylated Compounds of the  
Higher Unsaturated Fatty Alcohols.

Yuichi SHINOZAKI and Sachiko OHARA

In the present paper the hydroxylation of ethylen linkage of unsaturated fatty alcohol by the peracid oxidation using glacial acetic acid and 30 % hydrogen peroxide) was carried out, and threo-9,10-Dihydroxyoctadecan-1-ol (m.p. 92°C, yield : 72%), erythro-9,10-Dihydroxyoctadecan-1-ol (m.p. 131.5°C, yield : 82 %) and erythro-13,14-Dihydroxydocosan-1-ol (m.p. 131°C, yield : 65 %) were obtained from oleyl alcohol, elaidyl alcohol and brassidyl alcohol respectively.

過酢酸酸化による不飽和高級アルコール又はそのエステル類のエチレン結合位における水酸化は予報にて既述した<sup>1)</sup> ように水酸化物量産の目的に対して好適な方法である。しかしこのようにして合成される poly-ol の性状に関しては利用上未詳の部分が多く、第1報において先ずオレイルアルコール、エライジルアルコール、ブラシジルアルコールからそれぞれ threo-9,10-Dihydroxyoctadecan-1-ol, erythro-9,10-Dihydroxyoctadecan-1-ol, erythro-13,14-Dihydroxydocosan-1-ol を合成した実験結果を報告する。

不飽和高級アルコール類の調製にはすべて Bouveault et Blanc 法の P. A. Levene による改良法<sup>2),3)</sup> に基づき適宜に条件を改めて行つた。

## 実 験 の 部

### I. threo-9, 10-Dihydroxyoctadecan-1-ol について

(1) 9-Octadecen-1-ol (オレイルアルコール) の調製

市販オリーブ油 ( $n_D^{23}$  1.4683, I. V. 80.1, S. V. 196.3) 600 g を N/2 KOH エタノール溶液 800 ml と共に 30 分間 17~19°C にて攪拌した後 (全液は透明となる) 稀塩酸で中和し、温水にて充分洗浄して可溶部を取り去り、常法に従い脱水、乾燥を行い 485.5 g の混合脂肪酸エチルエステルを得た。これを減圧分留し 0.2~1 mm/Hg にて 195~200°C の留分\*\* (I. V. 79.9, S. V. 180.0; オレイン酸エチルとしての計算値 I. V. 81.8, S. V. 180.8) 198.6 g を採つてオレイルアルコールを合成した。

内容 500 ml 三つ口丸底フラスコに温度計、攪拌棒、冷却器をとりつけ、これにキシレン 240

\*岡山大学医学部癌源研究所

\*\*赤外線吸収スペクトルをみると 970  $\text{cm}^{-1}$  には全く吸収がみとめられず cis 型である。

ml を容れ、金属ナトリウムの細片 13.3 g を加え、パラフィン浴中で加熱攪拌してナトリウムを充分分散させながらこれに上記オレイン酸エチル 30 g、メチルイソブチルカルビノール 19.8 g、キシレン 60 ml の混合液を滴下し、105~110°C で1時間加熱攪拌を続け、メチルイソブチルカルビノール 6.6 g を追加して更に 90 分間加熱攪拌して反応を完結せしめた後、水蒸気蒸留を行つて溶剤と還元用アルコールを留去し、直ちに温水で3回洗浄し、少量のメタノールを加えてエーテル抽出を行い、常法に従い水洗、脱水、乾燥、エーテルを留去して粗アルコール\* 17.4 g を得た。同様の実験を重ねて得た粗オレイルアルコール 35 g を採り減圧分留により純オレイルアルコールに相当する 173~183°C/1.5 mm/Hg の留分 (I. V. 91.25, OH. V. 198.9, A. V. 0.0; 計算値 I. V. 94.7, OH. V. 209.0) 23.2 g を得た。

## (2) オレイルアルコールの水酸化

気密攪拌器、温度計、冷却器をとりつけた内容 100 ml 三つ口丸底フラスコに上述のオレイルアルコール 5 g、氷酢酸 30 g、30%過酸化水素水 10 g、メタリン酸 0.5 g を加え、パラフィン浴で 104°C に加熱しながら1時間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、多量の蒸留水を加え、エーテル-アルコール (2:1) で抽出し、3回水洗の後、100 ml の N-KOH メタノール溶液を加え1時間ケン化した。180 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 のエーテルで2回抽出してエーテル溶液を全部合せ、アルカリ性の消失するまで水洗、芒硝で脱水、乾燥、エーテルを留去して粗反応物 3.6 g (収率 72%) を得、酢酸エチルから再結して m. p. 83.2°C, OH. V. 555.0, (C<sub>18</sub> H<sub>36</sub> O<sub>3</sub> としての計算値 556.48) の物質を 3.1 g 得た。これを常法に従つて等量の 3,5-ジニトロベンゾイルクロライドと共にベンゼンに溶かし、数滴のピリジンを添加して10分間還流加熱した後エーテル抽出し、5%炭酸ソーダ液つづいて水で洗浄、エーテル留去の後、メタノールから再結して m. p. 92°C の C<sub>18</sub> H<sub>36</sub> O<sub>3</sub>-ジニトロベンゾエトを取得した。

## II. erythro-9, 10-Dihydroxyoctadecan-1-ol について

### (1) エライジルアルコールの調製

I 項にて述べたようにして純粋に調製したオレイン酸を Holde の方法<sup>3)</sup>に従い、倍量の 30%硝酸と 35°C 附近で攪拌しながら粉末亜硝酸カリウムを少量ずつ添加してゆくと急に固化し始めた。これにエーテルを加えて、生成したエライジン酸を溶解し、エーテル溶液は充分水洗してから脱水、乾燥し、5°C 以下に冷却して生ずる沈降物を分離した。母液は溶剤を留去して再び新しいオレイン酸を加えてエライジン化を繰り返した。かくして得られたエライジン化物はアルコールから再結すると m. p. 43~43.7°C を示し、これにつき赤外線吸収スペクトルを測定すると 965~970cm<sup>-1</sup> に極めて鋭い吸収が認められた。その 40 g を採り、8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加えたエタノール 250 ml を加え、12時間還流加熱した後エタノール液を半量まで濃縮し、蒸留水を加え液体抽出器により生成物をエーテルで抽出した。エーテル層を水洗、乾燥の後エーテルを留去して次の性状を示す粗エライジン酸エチル 38.4 g が得られた。

S. V. 182.4, I. V. 78.6 (C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> としての計算値; S. V. 180.6, I. V. 81.75)

このエライジン酸エチル 20 g を採り、前述した (1) と全く同様の条件下で Bouveault et Blanc の還元反応を行つた。粗収量は 16.3 g (81.4%) であつた。減圧分留により精製したも

\*赤外線吸収スペクトルをみると、970 cm<sup>-1</sup> に trans 型二重結合の吸収がみられ、還元操作中の一部の異性化がうかがわれる。

の (11 g) は次の性状を示した: m. p. 34.5°C, I. V. 90.1, OH. V. 197.2 ( $C_{18}H_{36}O$  としての計算値: I. V. 94.7, OH. V. 209.0). 赤外線吸収スペクトルをみると  $970\text{ cm}^{-1}$  に鋭い吸収があり trans 型であることは明瞭である.

#### (2) エライジリアルアルコールの水酸化

上述のエライジリアルアルコール 5 g をとり, 氷酢酸 30 g, 30% 過酸化水素水 10 g, メタリン酸 0.5 g と共に三口丸底フラスコで  $104^\circ\text{C}$  で一時間加熱攪拌した. 反応後一夜放置して多量の蒸留水を加えエーテル抽出を行い, 抽出物は3回水洗の後 100 ml の N-KOH メタノール溶液でケン化し, 倍量の蒸留水を加えエーテル抽出を行った. 充分水洗の後脱水, エーテルを留去すると 4.1 g (収率 82%) の粗反応物が得られ, これを 20 倍量の酢酸エチルから再結すると次の性状を示す 9.10 ジオキシステアリアルアルコールが得られた.

m. p. 131.5°C, OH. V. 555.0 ( $C_{18}H_{36}O_2$  としての計算値 556.48)

元素分析結果; C % 71.55, H % 12.64 ( $C_{18}H_{36}O_2$  としての計算値; C % 71.50, H % 12.60)

### III. erythro-13, 14-Dihydroxydocosan-1-ol について

#### (1) ブラシジリアルアルコールの調製

なたね油のエタノリシスを行つて得たなたね油混合脂肪酸エチルエステルを減圧分留に附し,  $205\sim 220^\circ\text{C}/1\sim 2\text{ mm Hg}$  の留分 ( $n_D^{20}$  1.4549~1.4556, I. V. 71.2~72.6) を集め, 更に尿素附加物法により純化して, I. V. 71.6, S. V. 157.2,  $n_D^{20}$  1.4552 ( $C_{22}H_{44}O_2 \cdot C_2H_5$  としての計算値; I. V. 69.24, S. V. 155.76) を示すエステルを得て, これから常法に従つて遊離のエルシン酸 (m. p.  $35^\circ\text{C}$ , N. V. 165.2) を調製した. 次に Holde の方法に従つて, このエルシン酸 50 g に 30% 硝酸 200 ml を加えてよく攪拌しながら  $30\sim 35^\circ\text{C}$  において粉末亜硝酸ソーダ 5 g を少しずつ添加すると急に全液が固化した. これに熱水を加え, 浮上した油層をエーテルに振りとり, 充分水洗の後冷却してエライジン化物の結晶を析出せしめ, 別, メタノールから再結して m. p.  $60^\circ\text{C}$  のブラシジン酸 33.5 g を得た (収率 67%).

このブラシジン酸 30 g を採り, 濃硫酸 9 g を加えたエタノール 300 ml と共に 14 時間還流加熱してエステル化を行った. 反応後水を加えて粗エステルのエーテル抽出を行い, 稀アルカリ液で中和した後充分水洗してブラシジン酸エチル 29.9 g を得た (I. V. 66.2 g, S. V. 159.5).

次に内容 500 ml の三口丸底フラスコにトルエン 27 ml と細片にした金属ナトリウム 9.5 g を入れ,  $100^\circ\text{C}$  に保ちながらはげしく攪拌して金属ナトリウムを溶融分散させ, これに 24.5 g の上述ブラシジン酸エチルを 20 ml のイソブタノールに溶かしたものを速かに加え, 更に 67 ml のイソブタノールを追加し,  $100\sim 103^\circ\text{C}$  で 10 分間反応させた. 反応後内容物から水蒸気蒸留によつて溶剤を除去し, 熱水で洗浄の後液体抽出器を用いて反応物のエーテル抽出を行い, 抽出物からエーテルを去つた乾固物からブラシジリアルアルコールを酢酸エチルにて抽出した. 収量 18.9 g (76.4%). m. p.  $51.5^\circ\text{C}$ , I. V. 73.2, Ac. V. 153.13 ( $C_{22}H_{44}O$  としての計算値; I. V. 78.2, Ac. V. 153.05), 3,5-ジニトロベンエートの m. p.  $67.5^\circ\text{C}$  (エタノールより再結). 赤外線吸収スペクトルをみると  $965\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収が認められ, trans 型であることは明瞭である.

#### (2) ブラシジリアルアルコールの水酸化

上述のブラシジリアルアルコール 5 g を採り, これに氷酢酸 30 g, 30% 過酸化水素水 10 g, メタリン酸 0.5 g を添加して,  $105^\circ\text{C}$  にて 1 時間攪拌反応させた. 一夜放置の後水を加え, 結晶

物を完全に析出せしめ、吸引口過した後3回水洗し、100 ml の N-KOH メタノール溶液を加えて充分ケン化した。ケン化物に略等量の水を加え、液体抽出器を用いてエーテル抽出を行い、エーテル液から析出した沈澱をアルカリ性のなくなるまで水洗すれば、m. p. 128°C を示す結晶が 3.25 g 得られた。これを酢酸エチルおよびジオキサンより再結を行うと m. p. 130.5°C, OH. V. 456, 元素分析値; C % 73.72, H % 12.97 ( $C_{22}H_{46}O_3$  としての計算値; C % 73.68, H % 12.93) なる性状を示す erythro-13, 14-Dihydroxydocosan-1-ol が得られた。これを常法に従いジオキサン中で 3,5-ジニトロベンゾイルクロライドと反応させると m. p. 123°C (エタノールより再結) を示す 3,5-ジニトロベンゾエートの結晶が得られた。

以上の実験における赤外線吸収スペクトルの測定には島津 AR-275 型自記赤外分光光度計 (NaCl プリズム) を使用し、KBr 錠剤法又は薄層として測定した。

### 要 約

Bouveault et Blanc 法によりオレイン酸エチル, エライジン酸エチル, ブラシジン酸エチルを還元し, オレイルアルコール (収率 58%), エライジルアルコール (収率 81.4%), ブラシジルアルコール (収率 76.4%) を調製し, これらについて Dorée 法によつて過酢酸酸化を行い, それぞれから,

threo-9, 10-Dihydroxyoctadecan-1-ol (収率 72%, m. p. 92°C),  
erythro-9, 10-Dihydroxyoctadecan-1-ol (収率 82%, m. p. 131.5°C),  
erythro-13, 14-Dihydroxydocosan-1-ol (収率 65%, m. p. 131.0°C)  
を得た。

### 文 献

- 1) 大原, 篠崎 (1959): 岡山大学農学部学術報告, 14; 53~56.
- 2) P. A. LEVENE and C. H. ALLEN (1947): Helv. Chim. Acta, 30; 1741.
- 3) 村上, 湯川 (1955): 純人名有機人応集, 293頁.

本研究遂行に当り、当学部岩佐順吉助教授より多大な御助力を賜り、茲に深謝の意を表す。