

# 不飽和脂肪族化合物の水酸化について

(第2報) 液体エステル蠟の水酸化について

篠崎 侑一・大原 幸子\*

On the Hydroxylation of Unsaturated Aliphatic Compounds.

II. On the Hydroxylation of Oleyloleates.

Yuichi SHINOZAKI and Sachiko OHARA

In this paper the hydroxylation of the synthetic oleyl oleate (cis-9-octadecenoyl-cis-9-octadecenoate) and the oleyl oleate in sperm oil was reported.

And the hydroxylation by the peracetic acid oxidation (according to the Doree's method) was carried out, and tetrahydroxystearyl stearate (m.p. 132.5°C) was obtained as the normal hydroxylation product of oleyl oleates. But the main product was the less hydroxy compound (corresponding to Di- or Tri-hydroxy).

本報においては不飽和高級脂肪アルコールの不飽和高級脂肪酸エステルのようなエステル結合を夾んで両側にエチレン結合を有している直鎖化合物が過酢酸酸化のような可成り強い酸化をうけて水酸化される際の挙動について行つた実験結果を報告する。

この実験結果から適当な条件下ではオレイルオレエートのような液体エステル蠟も容易に水酸化しうることを知り、類型の抹香鯨皮油のような不飽和エステル蠟類の水酸化による利用の可能性と限界を確認した。なお、本実験における水酸化の条件は石井義郎氏<sup>(1)</sup>らの採つたものより激しいものに改めた。

## I. 抹香鯨皮油の水酸化

### 1) 水酸化の反応時間と生成物の性状

抹香鯨皮油 (S. V. 107.9, I. V. 76.1) 300 g を常法に従つて脱酸した後ハイフロ・スーパーセルを通過させて夾雑物を除き透明な油を得、更にこれを 1.5 mmHg の減圧分溜に附して 280—284°C の留分 (I. V. 82.7, S. V. 110) 25.3 g を得た。

この 100 g を攪拌器、温度計、冷却器を附けた三つ口丸底フラスコ (1 L) に採り、これに氷酢酸 400 ml, 30% 過酸化水素水 200 ml, メタリン酸 10 g を加えグリセリン浴で加熱すると反応温度 (約 90°C) に達して 4 分間後には強く発泡して 109°C に急騰した。水冷によつて 102°C に冷却せしめ、以後グリセリン浴の温度を 89—91°C に保つた。

所定の反応時間 (5, 15, 30, 60, 120, 240 分) に達したとき反応液の一部をとり出し、夫々につき直ちに 10 倍量の水を加えて反応をとめ、エーテルにて振りとりエーテル層を常法により水洗、乾燥、エーテルを留去すると粘稠な水酸化油が得られた。これら夫々の性状は第 1 表のようであつて 15 分間反応したものが最も OH. V. が高く粘稠であつた。以下反応時間が長くなるにつれ分解が進み、却つて水酸基が消失する結果となつた。又水酸化油の特徴の一つである粘性も次第に減少した。

\*岡山大学医学部癌源研究所

第1表. 抹香鯨皮油水酸化物の性状

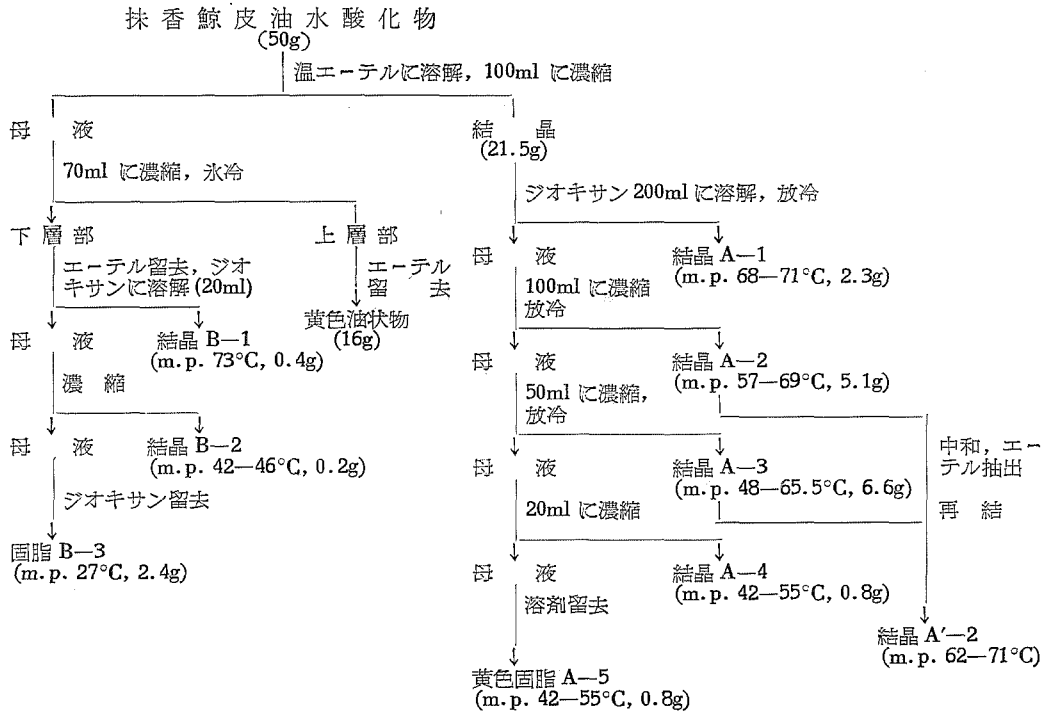
反応時間 (分)	A. V.	S. V.	I. V.	OH. V.	比 粘 度 対原油, 40°C
0	0	110.5	82.7	0	1.0
5	12.1	161.2	21.8	154.5	2.7
15	24.8	179.9	16.9	171.8	2.9
30	28.5	188.5	13.2	155.6	3.8
60	41.3	208.3	10.6	143.4	—
120	64.6	232.4	8.8	130.8	2.2
240	88.8	259.0	7.7	120.6	1.3

2) 水酸化物の化学組成の検索

別に抹香鯨皮油 100g を採り前実験同様に 15 分間 (101—103°C) 加熱攪拌して反応を行つた後そのまま 1 夜放置し, これを N/2 NaOH 液でほぼ中和し, 液体抽出器を用いてエーテル抽出を行い, 抽出物につき水洗, 乾燥, エーテルを留去すると粗水酸化油 91.4g が得られた.

この物質 50g をとり温エーテルにとかし以下第 2 表に示すような分別を行つた.

第2表. 抹香鯨皮油水酸化物の分別



結晶 A-1, A-2, A-3 につき性状を比較すれば第 3 表のようになった.

A-2, A-3 は可成り酸価が高いので N/2 NaOH メタノール液で中和の後混合してエーテル抽出すると 8.2g のエーテル抽出物を得られ, これを ジオキサンで再結すると次の性状を示す結晶 (A'-2) 3.75g が得られた: m. p, 62—71°C, A. V. 0, S. V. 104.5, I. V. 0, OH. V. 231, P. V. 172.7.

A'-2 の m. p. は可成り不明瞭であつて S. V. において A-1 と明らかに差異がみとめら

第3表. 抹香鯨皮油水酸化物から分別された結晶の性状

結 晶	A. V.	S. V.	I. V.	OH. V.	P. V.
A-1	0	83.1	0	207.0	16.4
A-2	11.7	128.3	0	229.0	—
A-3	27.3	153.5	0	224.8	200.8
計 算 値					
$C_{36}H_{72}O_4=$		98.6		197.2	
$C_{36}H_{72}O_5=$		95.9		287.7	

れ, 又 OH. V. においては A-1 がジヒドロオキシステアリルステアレートに近いのに対し, A-2 はジヒドロオキシステアリルステアレートとトリヒドロオキシステアリルステアレートとの中間の値に相当した. 同様の事実は次に示す元素分析結果においてもよく表われている.

## 元素分析結果

試 料	C %	H %
A-1	76.17	12.64
A-2	74.75	12.46
$C_{36}H_{72}O_4$ として	75.99	12.76
$C_{36}H_{72}O_5$ として	73.92	12.41
$C_{36}H_{72}O_6$ として	71.95	12.08

又 A-1 に比べて著しく過酸化物価が高い事実は分子内もしくは分子間において -O-O- 結合が存在すると推察される.

なおこの物質を無水酢酸-ピリジン法でアセチル化し過剰の酢酸を N/2 KOH エタノール溶液で中和した際析出した結晶物 (収率約 10%) をロ別しエタノールから再結を行うと m. p. 53-54°C の板状結晶物が得られた. この結晶物の赤外線吸収スペクトルを検べると 1730  $cm^{-1}$  にエステル基の深い鋭い吸収がみとめられたが 1020-1030  $cm^{-1}$  においてアセチル基に当る吸収がなく, ステアリルステアレートに該当することが判明した (第1図 No. 1 参照).

又 A-2 および A-3 から分離した酸性物質について赤外線吸収スペクトルを測ると, -OH 基, -COOH 基, エステル結合等が共に存在していることがみとめられる (第1図 No. 2 参照).

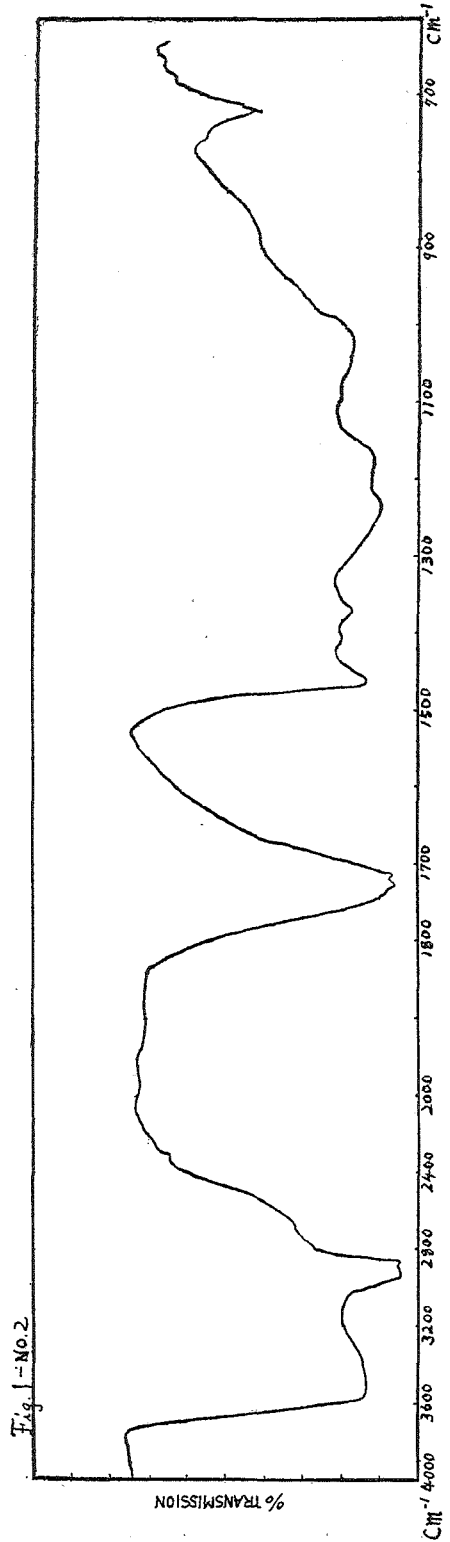
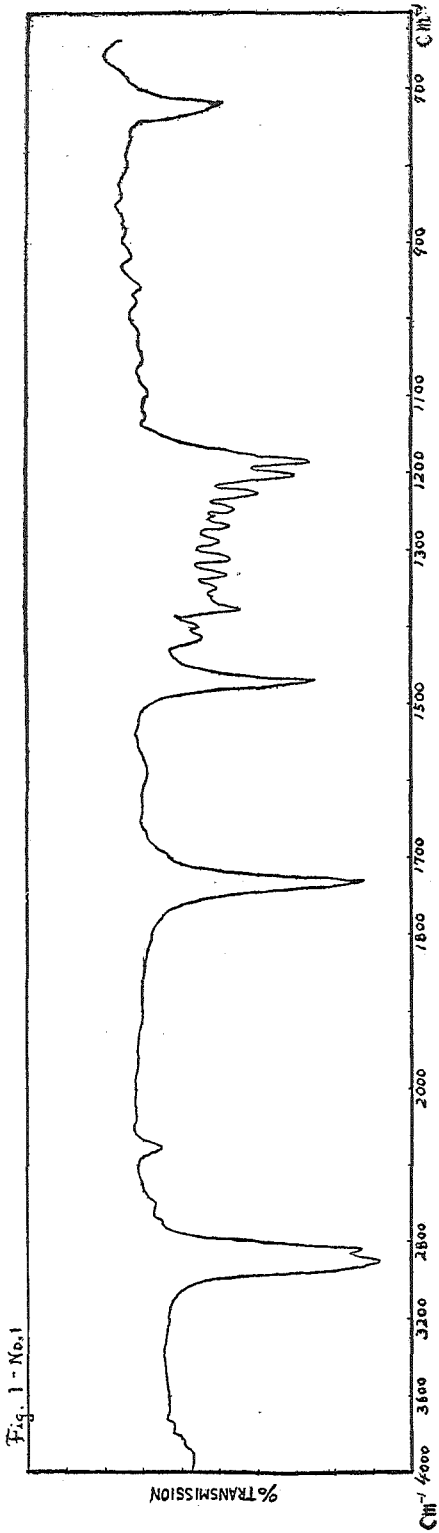
これは恐らく反応途中に生じた部分分解物であろうと推察される.

次に抹香鯨皮油水酸化物のエーテル可溶部についても第2表に示すように処理して結晶 B-1, B-2 および淡褐色固脂 B-3 を得たが収量が僅少で検索が充分でなかつた. しかしこれらの物質が酸性物質であり, 融点より考察すれば未反応物質や分解生成物であろうことは充分推考される.

## II. オレイルオレエートの水酸化

前実験においてオレイルオレエートが主成分とされている抹香鯨皮油につき水酸化を行つてみたが予期した "dihydroxyoctadecyldihydroxyoctadecanoate" が得られなかつたので, 本実験では純粹の cis-9-octadecenoyl-cis-9-octadecenoate について水酸化実験を行うことにした.

## 1) オレイルオレエートの合成

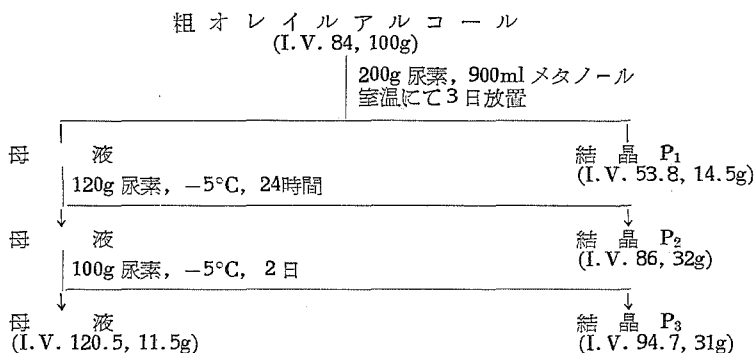


原料オレイン酸: 市販オリーブ油(性状第1報参照) 250 g を濃硫酸 30 ml を加えたメタノール 1000 ml と共に 12 時間還流加熱し反応終了後これに水を加えて生成エステルを成層分離させ, 10% KOH 液で中和した後充分水洗を重ね, 粗オレイン酸メチルを 244.9 g 得た。これを減圧分溜に附し, 1.5—2 mmHg にて 185—192°C の留分 (I. V. 85.2, S. V. 189.0;  $C_{18}H_{33}O_2CH_3$  としての計算値: I. V. 85.8, S. V. 189.4) 178.4 g を得た。

この純オレイン酸メチルに当る留分を常法に従い N-KOH メタノール液でケン化した後希塩酸で酸性化し水洗を経て遊離オレイン酸 (57.9 g) にした。( $n_D^{20}=1.4589$ ,  $D_4^{20}=0.899$ ,  $965-970\text{cm}^{-1}$  において全く吸収をみとめなかつた)

原料オレイルアルコール: 市販オレイルアルコール (I. V. 84.0, OH. V. 180.9) 100 g を N-KOH メタノール溶液で 2 時間ケン化後同量の水を加え, エーテルにて抽出し, 水層部を更に 2 回エーテル抽出を行つて得たエーテル層を全部合せ水洗, 乾燥, エーテル留去を行い粗オレイルアルコールを得た。更にこれを尿素附加法により第4表のように分別を行つて I. V. 94.7, OH. V. 213.2 (オレイルアルコールとしての計算値: I. V. 94.53, OH. V. 209) の性状を示すオレイルアルコール 31 g を調製した。このオレイルアルコールは  $965-970\text{cm}^{-1}$  に全く吸収がみとめられない。この点第1報において述べた純オレイン酸エチルの還元によつて調製したオレイルアルコールには還元中に生成した cis-trans 異性化物の存在がみとめられる。

第4表. 尿素附加物の分別



オレイルオレエートの合成: 前述の純オレイン酸 15 g を 300 ml 丸底フラスコにとり塩化チオニル 10 g を滴下し, やや減圧下に少時放置した後加温 (40°C) しながら未反応の塩化チオニルを去つて 15 ml のクロロホルムにとかし, これに前記オレイルアルコール 10 g を 10 ml のクロロホルムに溶解したものを加え再び減圧下にて徐々に溶剤を去りながら反応を完結せしめた。反応物はエーテル抽出の後 10% 炭酸ソーダ液で微アルカリ性になるまで中和を行い, 少量のメタノールを併用して水洗し乾燥, エーテル留去により黄色油状物 18 g を得た (I. V. 94.6, S. V. 107.1)。なお別に内容 500 ml の丸底フラスコに純オレイン酸 12 g, 前記と同一のオレイルアルコール 10 g を 300 ml の石油ベンジン (b. p. 60—90°C) と共に容れ 40—50°C にて厳密に乾燥した塩酸ガスを通じてエステル化を行つた。5 時間処理の後塩酸ガスを通じながら油浴 (120°C) 上で溶剤を減圧留去しエーテルを加え 5% 炭酸ソーダ水溶液および水で洗浄し乾燥, エーテル留去により黄色油状物 16.6 g を得た (I. V. 91, S. V. 112.2)。以上二法により得られた粗エステルを合せて減圧分溜に附した。1.5—1.8 mmHg にて 275—298°C の留分 (S. V. 106.6, I. V. 93.0; 計算値: S. V. 105.3, I. V. 95.25) 94.6 g を得た。

## 2) オレイルオレエートの水酸化

内容 200 ml の三口丸底フラスコに上記オレイルオレエート 10 g, 氷酢酸 60 ml, メタ磷酸 1 g をとりパラフィン浴にて加熱しながら 30% 過酸化水素水 25 g を滴下し 102—105°C で 15 分間攪拌した後 1 夜室温にて放置し, これに倍量の水を加えエーテル抽出を行い抽出物は 5% 炭酸ソーダ水溶液 100 ml で洗浄した後約 35°C の微温水で充分水洗した. この際エーテル層と水層の界面に結晶の析出がみられ, 別すると m. p. 118—121°C の白色結晶 C—1 が 0.4 g 得られた. 以下第 5 表に示すような順序にて分別を行った.

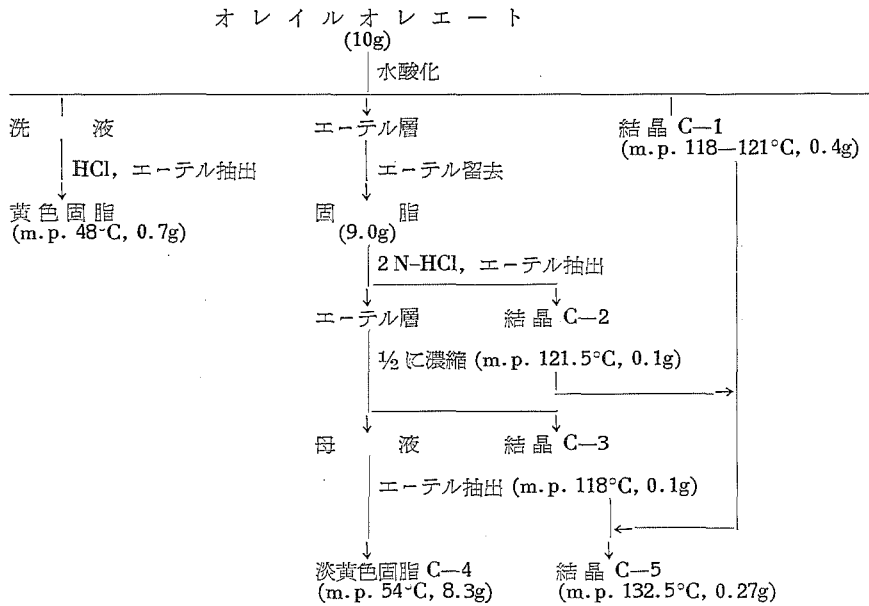
第 5 表に示す C—1, C—2, C—3 を合せてジオキサン 5 ml で再結すると m. p. 131—132.5°C の結晶 0.27 g (C—5) が得られた. 結晶を去つたエーテル液からエーテルを留去すると淡黄色固脂 (C—4, m. p. 54°C) 8.3 g が得られた.

C—5 につき元素分析を行うと次のようになり “tetrahydroxystearylstearate” とよく一致した.

元素分析:

分析値	C % 71.91	H % 12.05
計算値 (C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> O <sub>6</sub> として)	C % 71.95	H % 12.08

第 5 表. オレイルオレエートの分別



C—4 は次のような性状と元素分析値を示した.

A. V. 5.0, S. V. 109.2, OH. V. 213.3, P. V. 647.5 (C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub> (OH)<sup>2</sup> として S. V. 98.6, OH. V. 197.2)

元素分析値:

分析値	C % 71.40	H % 11.55
計算値 (C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> O <sub>4</sub> として)	C % 75.99	H % 12.76

即ち OH. V. において “dihydroxystearyl stearate” に相当する値に近いが元素分析値は可成り O<sub>2</sub> が多いこととなり, しかも P. V. からみて水酸化の過程において可成り多くの -O-O- 結合の生成が考えられる.

## 要 約

1. 純オレイン酸と純オレイルアルコールを調製しこれらからオレイルオレエート (*cis*-9-octadecenoyl-*cis*-9-octadecenoate) を合成し更に過酢酸法により水酸化を行い, m. p. 132.5 °C の tetrahydroxystearyl stearate が得られた.

2. 天然産の抹香鯨皮油について水酸化を行つたところ “dihydroxystearyl stearate” に近い分析値を示す物質が得られたが m. p. も明瞭でなく, その内に stearyl stearate が混在していることを確認した.

3. この抹香鯨皮油は水酸化の場合, 合成オレイルオレエートと全く同一条件下で反応を行つたにかかわらず発泡が著しく又生成物に tetraoxy-化合物がみつからなかつた.

4. 何れの場合にも水酸化と共に二重結合位において異性化が起つたり, 過酸化物が生成し, 開裂も起り低分子化合物の副成することが充分うかがわれる.

---

本研究に当り小野素四郎君の実験に負うところが多く, 又実験に当り名古屋大学工学部手島英夫氏から懇篤な御助言を賜り, 尙岩佐順吉氏, 小林朋氏よりも多大な助力を賜つた. 茲にこれらの諸氏に深謝の意を表わす.

---

## 文 献

- 1) 石井義郎等 (1940): 工化, 43, 600, 603, 712, 837, 841; (1941) 44, 507; (1943) 46, 772, 776; (1944) 47, 682, 894.