



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	米糖油の利用に関する研究. 第1報 : 米糖油不飽和脂肪酸の硝酸酸化による二塩基酸について
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, H.; 高田, 善之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 13, 95-99
Issue Date	1955-12-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40580
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_95-100.pdf



米糠油の利用に関する研究 (第1報)

——米糠油不飽和脂肪酸の硝酸酸化による二塩基酸について——

大塚 博・高田 善之・松田 敏雄

三輪 一郎*・上野喜三郎*・似内 清明*

(昭和30年9月30日受理)

Zur Darstellung von Kork- und Azelain-Säure aus Reiskleieöl.

H. OHTSUKA, Y. TAKATA, T. MATSUDA,

I. MIWA, K. UENO, S. NITANAI

Zusammen fassung

Die Hauptbestandteile der Fettsäuren des Reiskleieöles sind schon als Oelsäure und Linolsäure erklärt worden. Aus dieser ungesättigten Fettsäuren stellten wir durch Oxydation mit Salpetersäure zweibasischen Säuren dar.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst 4 Teilen der konzentrierten Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.47-1.49) in einem mit Rückflusskühler und Rührer verbundenen Kolben auf dem Wasserbade auf 60-65° erwärmt. Dann unter Umrührung versetzte man allmählich 1 Teil der ungesättigten Fettsäuren, wobei eine heftige Reaktion sich tritte ein. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 bis 5 Stunden lang bei 60-65° erhalten.

Nach Beendung der Reaktion wurde die entstandene einbasische Säuren mit Wasserdampf abdestilliert. Dann kühlt man die in Kolben zurückbleibene Flüssigkeit, darauf die zweibasischen Säuren in Kristallen schieden ab und aus heissem Wasser umkristallisiert. Die Säuren schmolzen bei 124-126° und man erhielt 70-80 g aus 200 g ungesättigten Säuren. Nachdem man die erhaltenen Säuren in Aethylester umwandert hat, konnte man es durch Widmerkolonne in Korksäurediäthylester (Kp. 151-152°/12 mm) und Azelainsäurediäthylester (Kp. 161-162°/12 mm) um Verhältnis von 3:1 zerlegen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kork- und Azelain-Säure kann man daher das Reiskleieöl empfehlen.

高級二塩基酸は合成繊維, 可塑剤, 合成潤滑油, ジャ香系合成香料等の合成原料として重要な物であるが, 製造が可なり困難な物が多く, 工業的に多量に製造されている物は主としてアジビ

* 東洋高圧工業株式会社北海道工業所研究室

ン酸とセバチン酸である。前者は石炭酸の水素添加により得られるテクロヘキサノン或はテクロヘキサノールの硝酸酸化により製造されている。後者はヒマシ油を過剰の苛性アルカリと加熱するリチノール酸のアルカリ分解法により製造されている。又最近アセチレンからレッツペ反応により二塩基酸を合成する方法が研究されている。

最近二塩基酸製造原料として油脂中に含有されているオレイン酸、リノール酸¹⁾等の不飽和脂肪酸がとりあげられ、これ等の不飽和脂肪酸、特にオレイン酸の酸化分解によるアゼライン酸の製造研究が行われており、硝酸^{2,3,4)}、クロム酸⁵⁾、オゾン等が酸化剤として提案されている。

米糠は我国に於ける有力な油脂資源であるが、糠の保存中に、含有する酵素リパーゼによつて油脂の加水分解が起り、通常得られる米糠油は酸価が高く、又糠油は蠟分の含量が多いため一般に精製が困難な場合が多い。従つて糠油は精製油とするよりは脂肪酸として利用した方が有利と考えられる。現在搾油用に供される糠は少量で、大部分は未脱脂のまま飼料、その他に用いられている現状であり、米糠油の有効な利用は我国にとつて大きな問題である。

米糠脂肪酸は約 20% 程度のパルミチン酸を含むが、残部は主としてオレイン酸とリノール酸であるから二塩基酸製造の原料として適当と考えられるので、著者等は米糠油不飽和脂肪酸の硝酸酸化による二塩基酸の製造研究を行つた。

不飽和脂肪酸の酸化では一般に二重結合が犯され、二重結合の位置で切断されて一塩基酸と二塩基酸を生成するのであるが、不飽和オキシン酸であるリチノール酸は硝酸酸化^{6,9)}のみならず過マンガン酸カリ酸化⁷⁾によつても二重結合の位置 9—10 位で切断したアゼライン酸の他に 8—9 位で切断したコルク酸を生成しており、朝比奈氏⁸⁾はこの反応機構について、又 P. E. Verkade⁹⁾はリチノール酸の硝酸酸化の条件とコルク酸生成の関係について報告している。

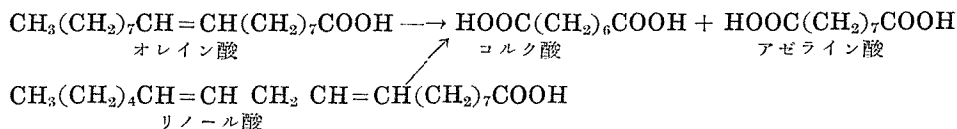
オレイン酸の硝酸酸化については古く Laurent¹⁰⁾、Bromeis¹¹⁾はコルク酸及び他の二塩基酸の生成を報告しているが、Bromeis の得たコルク酸は Fp. 120° で甚だ不純であり、コルク酸と他の二塩基酸の混合物と考えられる。最近 D. Price, R. Griffith³⁾は二酸化マンガンに触媒とし、加温したオレイン酸中に硝酸を加えて酸化してアゼライン酸とコルク酸の混合物を得ている。浅原氏⁴⁾はバナジン酸アンモンに触媒として 40° に加温したオレイン酸中に硝酸（比重 1.38）を加えた後 60° で反応させてアゼライン酸のみを得ており、更に比重 1.5 の硝酸を使用した場合にも同様にアゼライン酸のみを得ている。

我々は米糠油不飽和脂肪酸の硝酸酸化による二塩基酸の製造について、硝酸の濃度、量、反応温度等の反応条件を吟味した結果、硝酸は濃度が高い程二塩基酸の収量は良好であるが、反応が激しく危険を伴うので 83~90% の硝酸を使用し、反応温度は 60~65°、反応時間は 4~6 時間が適当であることを認めた。反応温度をこれより下げると反応開始の時間が遅くなるが、反応を開始して或る温度に達すると急激な反応を起すので危険を伴う。又不飽和酸中に硝酸を加える方法も後から急激な反応を起し易いので、加温した硝酸中に不飽和酸を滴下させて充分に反応させ、後

から起り易い急激な反応を防いだ。即ち4倍量の83~90%硝酸を60~65°に加温し不飽和酸を滴下後同温度で4~6時間反応させて原料の不飽和酸に対し40~45%の二塩基酸を得た。この二塩基酸はFp. 124~126°前後でコルク酸とアゼライン酸の混合物と考えられるが¹²⁾、その組成は明確でないので、デエチルエステルにした後Widmer分溜塔を使用して半定量的に精溜を行いコルク酸デエチルとアゼライン酸デエチルを3:1の割合で分離し、各々をデヒドラジド及び遊離の酸に導いてコルク酸とアゼライン酸の生成を確認した。

米糠油不飽和脂肪酸はオレイン酸とリノール酸を主とし、共に9~10位に二重結合が存在するにも拘らず、硝酸酸化によりコルク酸を多く生成することはリチノール酸の酸化の場合と共に興味ある現象である。

本方法はリチノール酸の硝酸酸化によるよりもコルク酸の生成率が良く、エステル化後精溜するか¹³⁾又は溶解度の差を利用⁹⁾して比較的容易に純粋なコルク酸を分離し得るからコルク酸の製造法として使用し得るものである。



実験の部

米糠不飽和脂肪酸

米糠脂肪酸を減圧蒸溜してパルミチン酸の多い初溜分を除いた物を使用した。中和価 203.5, 沃素価 115.5, ロダン価 80.2 で、大約パルミチン酸 11%, オレイン酸 50%, リノール酸 39%の組成を有する。

不飽和脂肪酸の硝酸酸化

滴下漏斗、攪拌器、温度計、還流冷却器を附した三口コルベン中に83%硝酸800gを入れ60~65°に加温する。攪拌しつつ不飽和酸200gを滴下する。激しい反応が起るから滴下速度を加減して60~65°に保つようにする。滴下終了後更に同温度で攪拌し、二酸化窒素の発生が弱まるまで大体4~6時間反応をつづける。反応終了後水蒸気蒸溜を行い、一塩基酸及び過剰の硝酸を溜去する。残留液より油状物質を分離し、水溶液を冷却すれば二塩基酸を析出する。濾別、水洗し乾燥する。先に分離した油状物には二塩基酸が溶解しているから数回熱湯で抽出を行い、抽出液を冷却、析出する二塩基酸を集め、水洗、乾燥して始めに析出した物と合する。粗製二塩基酸の収量は70~80g, Fp. 124~126°。

二塩基酸の分析

二塩基酸デエチルエステルの製造

Org. Synth.¹⁴⁾の方法に従つて、二塩基酸200g, 無水エタノール400cc, トルオール300cc,

濃硫酸 4cc の混合物をヘンベル分溜塔を用いて蒸気温度が 74° になるまで蒸溜し、溜液は無水炭酸カリで脱水後反応液に戻し再度蒸溜を行う。この操作を数回反復し充分エステル化後反応液からアルコールとトルオールを溜去し、残留液を水、炭酸ソーダ溶液、水の順で洗滌、次に Widmer 分溜塔を使用して半定量的に精溜を反復して次の溜分に分離した。

Nr. 1.	90~151°/13mm	20 g
Nr. 2.	151~152°/13mm	140 g
Nr. 3.	152~160°/13mm	20 g
Nr. 4.	160~161°/13mm	40 g
Nr. 5.	161~171°/13mm	10 g

溜分 Nr. 1 は水蒸気蒸溜による除去が不充分なために混入した少量のペラルゴン酸エチルとコルク酸ジエチルの混合物である。

溜分 Nr. 2 はコルク酸ジエチルに一致する。

Nr. 2 よりコルク酸の製造 Nr. 2 の溜分 2g に苛性カリ 3g を含むアルコール性カリ液を加え 5 時間還流する。アルコールを溜去し塩酸酸性にする。析出した結晶を濾別、水洗し熱湯から再結晶する。Fp. 140° 。

コルク酸デヒドラジド Nr. 2 の溜分 2g, 80% ヒドラジンヒドラート 5cc, 無水エタノール 6cc を水浴上に 20 時間還流する。冷後析出する結晶を集め、稀アルコールから再結晶する。Fp. 186° でコルク酸デヒドラジド¹⁵⁾に一致する。

試料 2.351mg N_2 0.578cc (762mm, 23°) 実験値 N 27.85%

$C_8H_{18}O_2N_4$ 計算値 N 27.70%

溜分 Nr. 3 はコルク酸ジエチルとアゼライン酸ジエチルの混合物である。

溜分 Nr. 4 はアゼライン酸ジエチルに一致する。

Nr. 4 よりアゼライン酸の製造 Nr. 4 の溜分 2g, 苛性カリ 3g を含むアルコール性カリと 5 時間還流する。アルコールを溜去し、塩酸酸性にし、析出物を集め熱湯より再結晶する。Fp. 106° 。

アゼライン酸デヒドラジド Nr. 4 の溜分 2g, 80% ヒドラジンヒドラート 5cc, 無水エタノール 6cc を水浴上に 20 時間還流する。冷後析出する結晶を濾別、稀アルコールから再結晶する。Fp. 187° でアゼライン酸デヒドラジド¹⁶⁾に一致する。

試料 2.253mg N_2 0.518cc (760mm, 24°) 実験値 N 25.89%

$C_9H_{20}O_2N_4$ 計算値 N 25.91%

溜分 Nr. 5 については試料が少量なので精査は後日にゆずつたが、大部分はアゼライン酸エチルである。

本研究に当り御便宜を賜つた東洋高圧株式会社中央研究所長稲葉博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) L. D. Myers, C. A. Sprang; 米国特許 2,369,108. C. A. **39** 3952 (1945).
- 2) E. K. Ellingboe; 米国特許 2,203,680 (1940) C. A. **34** 6947 (1940).
- 3) D. Price, R. Gritffith; 米国特許 2,365,290 (1944). C. A. **39** 4620 (1945). Markley, Fatty Acid 389 (1947).
- 4) 浅原・富田: 油脂化学協会誌 **2** 106 (1953).
- 5) Emery Industries; 英国特許 604,281 (1948). C. A. **44** 654 (1950).
- 6) T. G. Tilly; Ann. **39** 166 (1841). M. Markownikov; Ber. **26** 3089 (1893). J. N. Edmund Day, G. A. R. Kon, A. Stevinson; J. Chem. Soc. **117** 641 (1920). M. Carmichael; J. Chem. Soc. **121** 2547 (1922). W. Baker, C. K. Ingold; J. Chem. Soc. **123** 128 (1923). P. E. Verkade, H. Hartman, J. Coops; Rec. trav. chim. **45** 383 (1926).
- 7) K. Stosius, K. Wiesler; Biochem. Z. **111** 1 (1920).
- 8) 朝比奈: 薬学雑誌 **49** 1017 (1929).
- 9) P. E. Verkade; Rec. trav. chim. **46** 137 (1927).
- 10) Laurent; Ann. **28** 258 (1838). Ann. chim. phys. **66** 154.
- 11) Bromeis; Ann. **35** 96 (1840).
- 12) H. Meyer; Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen 140 (1933). Gantter, Hell; Ber. **14** 1547 (1881).
- 13) N. A. Rozanov; J. Russ. Phys. chem. Soc. **61** 2303 (1929). C. A. **24** 3765 (1930).
- 14) Org. Synth. Col. Vol. 2 邦訳 348.
- 15) Th. Curtius, H. Clemm; Ber. **29** 1166 (1896), J. pr. Chem. (2) **62** 198 (1900).
- 16) R. F. Pasehke, D. H. Wheeler; J. Am. Oil Chem. Soc. **26** 637 (1949). C. A. **44** 855 (1950).