

高級アルコール誘導體の合成（第3報）

フェニル・ステアリン酸の加圧接觸還元¹⁾に於けるフェニル・ステアリンアルコールの確認

喜多研究室

工學博士 木村和三郎

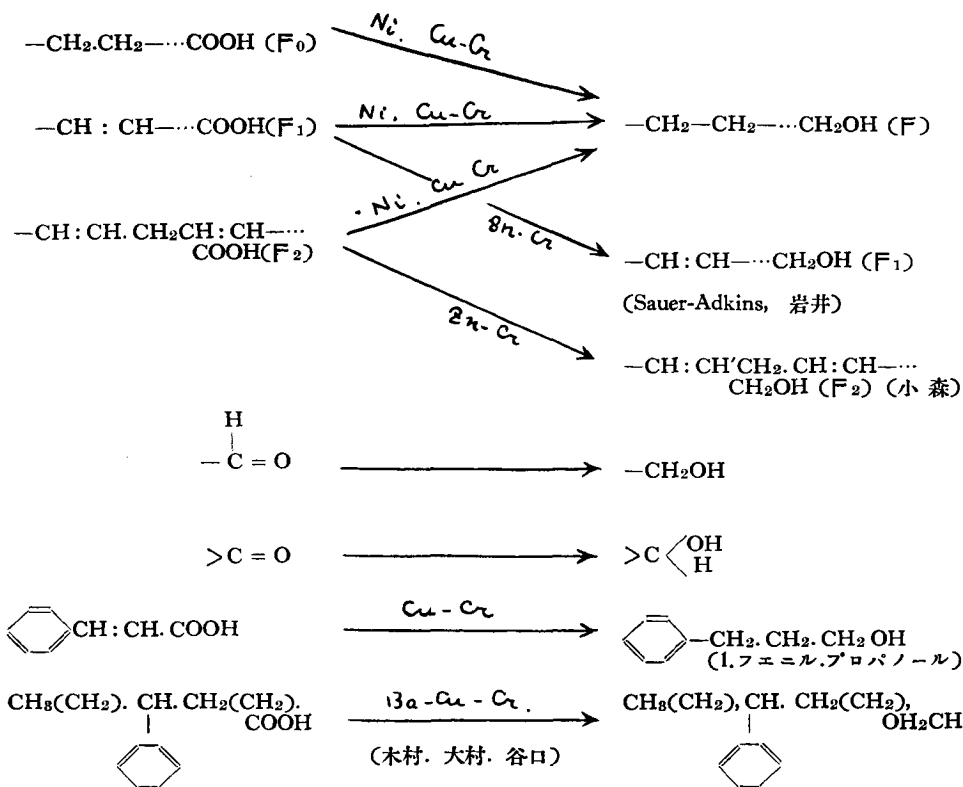
油脂類の高圧接觸還元により種々の高級アルコールが合成されてゐる。2,3の例を挙げると飽和脂肪酸例へばステアリン酸或は其エステルをニッケル，銅，或は銅・クロム系觸媒を以て高圧下に還元するとカルボキシル基は水酸基に還元され飽和第1アルコールのステアリンアルコールを生成する。オレイン酸，リノール酸の如き不飽和酸或は其エステルをニッケル，銅或は銅・クロム系觸媒にて加下還元すると不飽和結合及カルボキシルが水素化されて同じくステアリンアルコールを生ずるが併し若し之等の不飽和酸を Zn-Cr 系觸媒を用ひ適當な条件下に加圧還元すると不飽和結合を残しカルボキシル基のみが選擇的に水素化されてオレインアルコール或はリノールアルコールの如き液體不飽和アルコールが容易に得られるのである。又アルデヒド及ケトン還元すると比較的緩和な條件即低温低圧に於てアルデヒドは第1アルコール，ケトンからは第2アルコールが得られる故に不飽和第1或は第2アルコールの合成或はアルコールの低圧或は常圧合成に用ひられる。又桂皮酸或は其エステルを Cu-Cr 系觸媒にて加圧還元すると側鎖及カルボキシル其が水素化され1.フェニル，3.プロパノールが得られる。（第1表）。

斯くの如く脂肪屬カルボン酸或は芳香屬カルボン酸のアルコールへの加圧接觸還元¹⁾に就ては既に多數の報告があるが油脂類の炭素長鎖内部に芳香屬リングを有する脂肪酸誘導體例へばオレイン酸の2重結合にベンゾールを添加して得らるゝフェニル・ステアリン酸の如きアリル化脂肪酸或はアリル化油脂の加圧或は常圧還元¹⁾に關しては未だ研究の發表されたものを見ない。

然るにフェニル・ステアリン酸はリングを持たない飽和或は不飽和脂肪酸とは異つた特異な性質を持つてゐるから之を還元して得らる，アルコールも又リングを持たぬ飽和或は不飽和アルコールと違つた特異なものが得られるであらう。斯くの如き，アリル化高級アルコール誘導體は其まゝ或は多角的な反應性中間體として工業的に利用し得べく考へられる故にアリル化油脂類のアルコールへの還元は油脂の新用途開拓上重要な役割を持つものと考へらる。

¹⁾ 前報に於ては此考からフェニル・ステアリン酸及ナフチル・ステアリン酸の加圧接觸還元を

第 1 表



行ひ果せるかな反應成蹟體として低融點難結晶性高粘度の高級アルコール。誘導體を合成し得た。還元は300cc オートクレーブを用ひフェニル・ステアリン酸 25g, Ba-Cu-Cr 觸媒 1.5 g, (6%) を仕込み水素初壓 100 ~25 atm. とし 300° に約 1.5 時間反應せしめた。冷却後の終壓 16~83 atm. 水素吸收壓 9~19 atm. 還元成蹟體として鹼化價 (VZ) 14.04~48.9. セアチル價 (AZ) 133.3~76.8 酸價及沃素價零の淡黄色液體アルコールが得られた。(第 2 表).

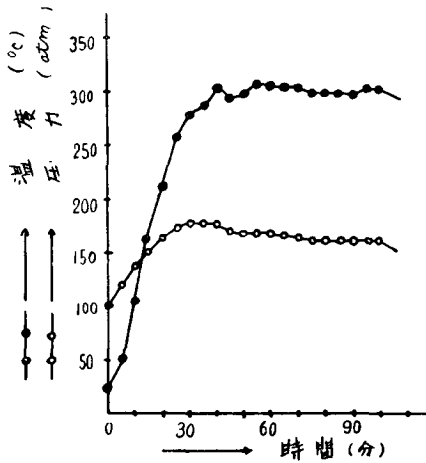
第 2 表 フェニル・ステアリン酸の Ba-Cu-Cr 觸媒による加壓接觸還元

| 還元番號 | 水素初壓 (atm) | 終 壓 (atm) | 吸 收 壓 (atm) | 還 元 成 蹟 體 | | |
|------|---------------|--------------|----------------|-----------|-------|-------|
| | | | | 收 量(g) | VZ. | AZ |
| 7 | 100 | 82 | 18 | — | 14.04 | 133.6 |
| 8 | 100 | 83 | 17 | 18 | 16.9 | 110 |
| 9 | 80 | 61 | 19 | 23(96%) | 18.4 | 125 |
| 10 | 60 | 43 | 17 | 20 | 31.2 | 102.7 |
| 11 | 25 | 16 | 9 | — | 48.9 | 76.8 |

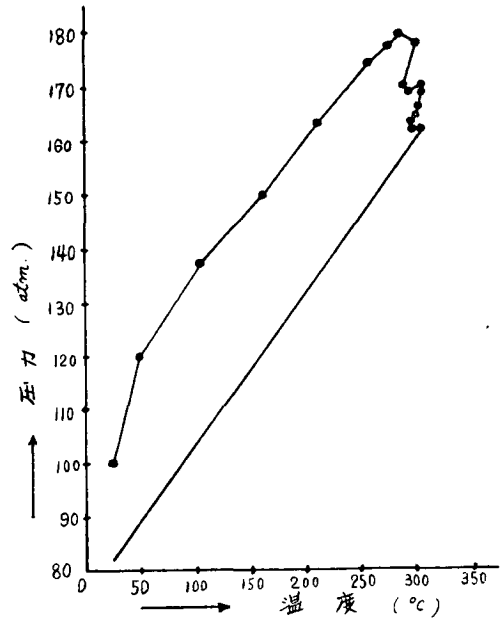
1). 木村, 大村, 谷口, 工業化學雜誌寄稿中.

第1圖は横軸に反應時間、堅軸に溫度及壓力をとり還元9即水素初壓80 atm. の場合の反應經過を示したもので曲線(I)の如く溫度を300°附近に保つと壓力は(II)の如き經過をとる。溫度と壓力の關係は第2圖の如くなり溫度の上昇と共に壓力は上り250°附近より水素化始まり300°に於て壓力の低下が終るまで反應せしめる。ポイント間の距離は毎5分間の經過を示す。第3.4圖は還元(11)即初壓25atm. の反應經過を示すもので25atm. の低壓にてもよくアルコー

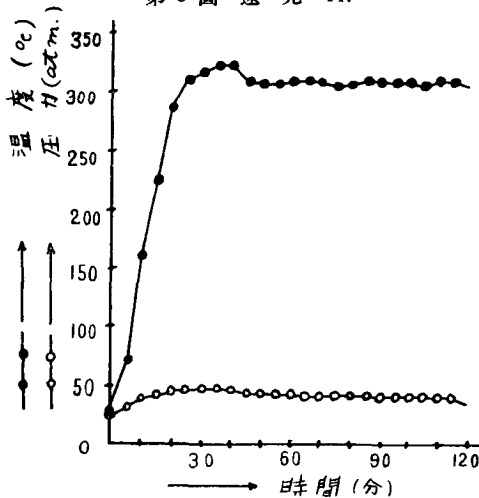
第1圖 還元7.



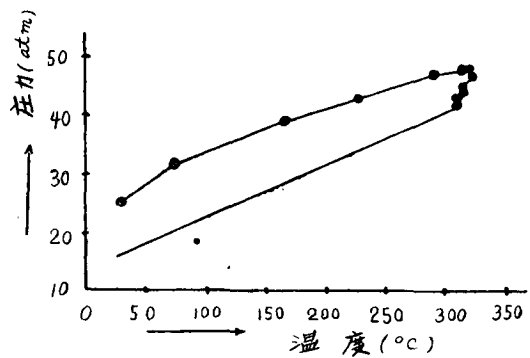
第2圖 還元7.



第3圖 還元11.



第4圖 還元11.



ルの還元の起る事を示してゐる。

反應成蹟體成分としてはフェニル・ステアリンアルコールを生じ其一部は未變化のフェニル・ステアリン酸と中性高分子アリル化エステル生じ又一部は更に炭化水素にまで水素化されるであらう。多少クラッキングにより低級化合物を生ずる。又フェニル基も或は多少クロヘキシル基に水素化されるであらう。併し Adkins氏等によれば一、二の例を除きCu-Cr觸媒により250°に於て加壓水素化する時は一般にベンゼン核には水素化しない。又ベンゼン核の分裂が起らない事は反應成蹟體として高融點飽和アルコールを生ぜずして難結晶性低融點液體アルコールを生ずる事より明である。以上の考察、反應成蹟體の鹼化價、アセチル價、酸價及沃素價より反應主生成體としてフェニル・ステアリンアルコールの生成は確實と認められるが本研究は之を結晶性ウレタン誘導體として確認せんとするものである。尙初壓 25atm. の如き低壓還元によるアセチル價低き成蹟體は多量の中性フェニル化蠟エステルを含むものと認められる。



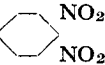
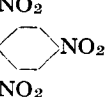
アルコール類の確認反應としては種々の芳香屬カルボン酸或はスルホン酸エステル或はカルバミン酸エステル即ウレタンに誘導するもので従來第3表の如きものがある。併しフェニル・ステアリンアルコールは難結晶性のフェニル・ステアリン酸から誘導したものであるから同様に難結晶性なる事が豫想される。夫故確認誘導體として飽和正第1アルコールの最も高融點誘導體を生ずる4'ヨード、ヂフェニル・ウレタンを選んだ。

4'ヨード、ヂフェニル・ウレタンは昭和3年川合眞一²⁾氏が提案したアルコール確認誘導體である。アルコールと當量の4'ヨード、ヂフェニル・イソチアネートを無水ベンゾール中に煮沸して添加せしめ容易に製し得る。


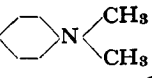
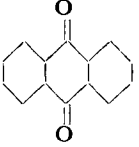
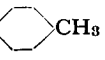
第 3 表

アルコール類の確認反應


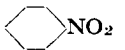
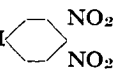
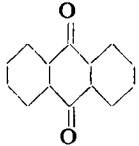
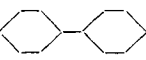
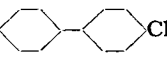
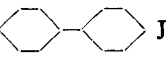
I. エステル

- | | |
|--------------------|---|
| 1. ベンゾイル ・ エステル | $R \cdot CH_2O \cdot CO$  |
| 2. p. - トロ " " | $RCH_2O \cdot CO$  |
| 3. 3,5-ヂニトロ " " | $RCH_2O \cdot CO$  (Brennd, Heymann) |
| 4. 2,4,6-トリニトロ " " | $RCH_2O \cdot CO$  (Chang Kao) |

2). 川合眞一, 日化, 昭3, 49. 238. 川合眞一, 田村國三郎, 日化, 昭6. 52. 77.

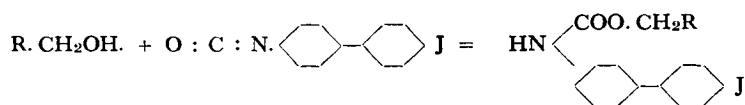
5. p. ブロム // // $RCH_2O.CO$  Br (Autenrieth)
- . p. ジメチル・アミノ // // $R.CH_2O.CO$  (Staudinger, Endle)
7. アンスラキノン.β.カルボン酸エステル $RCH_2O.CO$  (Reichstein)
- . p. トルオール・スルホン酸エステル $RCH_2O.SO_3$  CH₃
9. アロホナート(尿素酸エステル) $RCH_2O.CON.CONH_2$ (Béhal)

Ⅱ. ウレタン

1. ウレタン $R.CH_2.O.C(=O).NH_2$ (Gattermann)
2. フェニル・ウレタン $R.CH_2.O.CO.NH$ 
3. p. ニトロ・フェニル・ウレタン $R.CH_2.O.CONH$  NO₂ (Shriner, Cox)
4. 3'5.ジニトロ・フェニル・ウレタン $RCH_2.O.CONH$  NO₂ (Hocke)
5. α-ナフチル・ウレタン $RCH_2.O.CO.NH.C_{10}H_7$ (Willstätter, Hocheder)
6. β.アンスラキノニル・ウレタン $RCH_2.O.CONH$  (川合)
7. p. キセミル・ウレタン $RCH_2O.CONH$  (Morgan-Pettit)
8. 4'. クロール・ジフェニル・ウレタン $RCH_2O.CONH$  Cl (Brunner-Wiedemann)
9. 4'. ヨード・ジフェニル・ウレタン $RCH_2O.CO.NH$  J (川合)²⁾
10. イミド・カルボン酸エステル $R.CH_2.O.CONH.COOC_2H_5$ (Diels)
(カルボキシ・エチル・イソチアネート O : C . N . COO . C₂H₅ より)

第 4 表

4'. ヨード・ジフェニル・ウレタン. 4 (川合)



4'. ヨード・ジフェニル・イソチアネート 4'. ヨード・ジフェニル・ウレタン

實 験

フェニルステアリル・4'. ヨード・ヂフェニル・ウレタン (フェニル・ステアリン酸より)
 フェニル・ステアリン酸 80—100g, Ba-Cu-Cr 觸媒 6g. を 1l. オートクレーブに仕込み水素
 初壓 100 atm とし 340° に 1.5 時間反應せしめ水様透明油を得た. 之を眞空蒸溜に附し沸點 (3.5
 — 4 mm.) 239—240° (2mm. 235—236°) の溜分を集めた. 之に本試薬の創始者東京工業大學
 川合眞一博士より寄贈を受けた. 4'. ヨード・ヂフェニル・イソチアナートを反應せしめアセ
 トンより再結晶せしめて融點 119.50° の無色結晶を得た. 粗收量は殆ど定量的である. (反應 I)
 次にオレインアルコールを無水醋酸と煮沸アセチル化し之を無水鹽化アルミニウムの存在下
 にフェニル化し鹼化して粗フェニル・ステアリンアルコールを得た. 之を減壓蒸溜し主溜分と
 して沸點 (4 mm.) 239—240° の溜分を集め同様にしてウレタンとし融點 118° の無色結晶性
 粉末を得た. フェニル・ステアリン酸の加壓接觸還元體よりのウレタンとの共融點 118—119.5°
 にして融點降下を示さず兩者同一物なる事を確認した. (第 4 表 反應 II).

總 括

フェニル・ステアリン酸或は其エステル of Ba-Cu-Cr 系觸媒による加壓接觸還元によりエス
 テル・ステアリンアルコールの生成を確認した.

本研究に當り貴重なるアルコール確認試薬を寄贈せられたる川合博士, 研究費の一部を補助
 援助せられたる日本學術振興會に對し謹んで深く謝意を表す. (昭和13年12月3日於京大樂友
 會館).

