

フェニル・ステアリン酸の二、三の結晶 性誘導體に就て

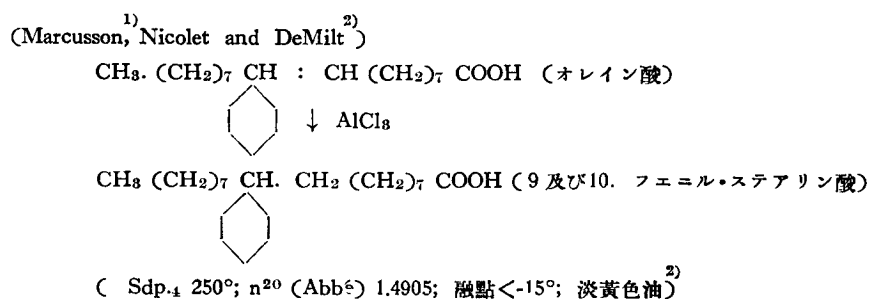
喜 多 研 究 室

工學博士 木 村 和 三 郎
谷 口 英 夫

無水鹽化アルミニウムの存在に於て油脂類に種々の芳香屬化合物を反應せしめると種々のアリル化物が得られるが、最も簡単な反應生成物はオレイン酸にベンゾールを添加して得られるフェニル・ステアリン酸である。

フェニル・ステアリン酸は 1920 年 Marcusson¹⁾ により製せられ其後 Nicolet 及 DeMilt²⁾ は同様にしてオレイン酸とベンゾールとを無水鹽化アルミニウムにて反應せしめ粗生成物を減壓分溜してフェニル・ステアリン酸を單離し其性状を詳細報告した。即ちフェニル・ステアリン酸は沸點 (4mm) 250°, n_D²⁰(Abbé) 1.4905 の淡黄色油で、オレイン酸の融點+14° に對し-15° 以下に於て固化しない。即ちオレイン酸の二重結合のベンゾール添加によつて生じた最も著しい性質の變化の一つは 9—及び10—異性體の生成による融點降下であり又此酸を高融點結晶性誘導體に導く事が甚だ困難な點も又此酸の特異な性質の一つである。

第 1 表



Nicolet 及 DeMilt によれば銀鹽は熱及光により黑變する白色蠟にして溶劑より結晶せず、p. ニトロ・ベンヂルエステルも結晶せず。又アミドは淡褐色粘稠油、アニリドは沸點(4mm)



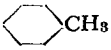
1). J. Marcusson, Ztschr, angew, Chem. 1920. 23. 234.

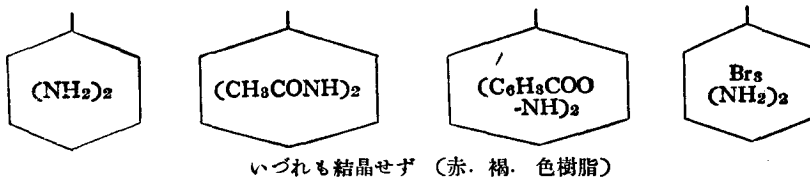
2). B. H. Nicolet and C. M. DeMilt, Journ. Amer. Chem. Soc. 1927. 49. 1102.

282°のグリセリン狀淡黄色油， μ -及 β -³⁾ +フチルアミドも結晶しない。又混酸を以て 60° に 1 時間反應せしめ或は氷醋酸中發煙硝酸にて硝化するとヂニトロ化物を得るが赤褐色透明油でヂアミノ、ヂアセチル・ヂアミノ、ヂベンゾイル・アミノ及トリブロムヂアミノ誘導體を生ずべき反應に於ても赤褐色樹脂を生ずるのみである。

今日、知られてゐるフェニル・ステアリン酸の最初の結晶性誘導體は馬詰、紀兩氏³⁾が喜多研究室に於て Escher 氏法により合成した融點 82—82.5° の P. アミド・アゾ・ベンゾール・アミドである。

第 2 表

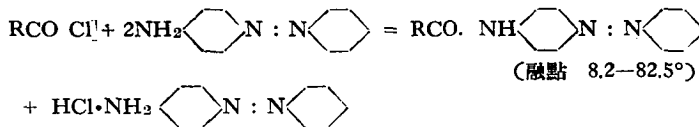
フェニル・ステアリン酸誘導體	構造式	性 状
銀 鹽	RCOOAg	光、熱にて黑變する白色蠟
p-ニトロ・ベンヂルエステル	RCO ₂ .CH ₂  NO ₂	結晶せず
酸 ア ミ ド	RCONH ₂	淡褐色粘濁油
ア ニ リ ド	RCO. NH 	Sd _D 282°, グリセリン類似淡黄色油
P. トリル アミド	RCO. NH  CH ₃	結晶せず
α -或は β -ナフチル・アミド	RCO. NH. C ₁₀ H ₇	"
ヂニトロ化物	C ₂₄ H ₂₈ O ₈ N ₂	赤褐色透明油
ヂアミノ	ヂアセチル・ヂアミノ	
	ヂベンゾイル・アミノ	
	トリブロム・ヂアミノ	



第 3 表

フェニル・ステアリン酸・p. アミノ・アゾ・ベンゾール・アミド^{3), 4)}

(馬 詰、 紀)



余等は合成油脂化學に於る多角的な反應性中間體としてアリル化油脂及び脂肪酸誘導體の合成實驗に於て種々の難結晶性アリル化脂肪酸誘導體の結晶化確認の必要を生じた。

脂肪酸の確認反應は不飽和結合の反應及カルボキシル基の反應、即 (I) 水素 (H) の置換

3). 馬詰哲郎、紀喜一郎、工化、昭 4. 32. 1095

II水酸基(OH)の置換及(III)水酸基及びカーボニル酸素(=O)の置換によるもので従来知らるゝ主なる確認誘導體は第4表の如くである。

第 4 表 脂 肪 酸 確 認 誘 導 體

不飽和結合の反應

1. エライチン化物 2. 臭素化物 3. ヒドロオキシ化物

カルボキシル(—COOH.)の反應

(I). 水素の置換

(A). 鹽 類 (RCOOM.)

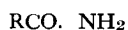
1. アルカロイド鹽 (プルシン鹽, ストリヒニン鹽, ヒンコニン鹽等)
2. ピペラジン鹽
3. S. ベンヂル, チウロニウム鹽 $\text{RCO}_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (DonLeavy)

(B). エステル (RCOOR')

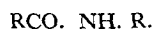
1. p. ニトロ・ベンヂル・エステル $\text{RCO}_2 \text{CH}_2 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NO}_2$
2. フェナシル・エステル $\text{RCO}_2 \text{CH}_2 \text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$
3. p. ハロゲン, フェナシル, エステル $\text{RCO}_2 \text{CH}_2 \text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{X}$ (Reid, Judefind)
4. p. フェニル, フェナシル, エステル $\text{RCO}_2 \text{CH}_2 \text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle - \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ (Drake, Bronitzky)

(II). 水酸基(OH)の置換

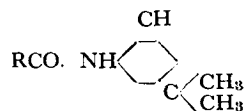
(A). 酸 アミド



(B). 置換酸アミド



1. アニリド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$
2. p. ハロゲン, アニリド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{X}$
3. p. トリル, アミド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_2 \rangle \text{CH}_3$
4. 2. メチル, 5. イソ, プロピル, フェニル, アミド (シミザド)



- (C) p. アミド, アゾ, ベンゾール, アミド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} : \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ (Escher) 昭和9年

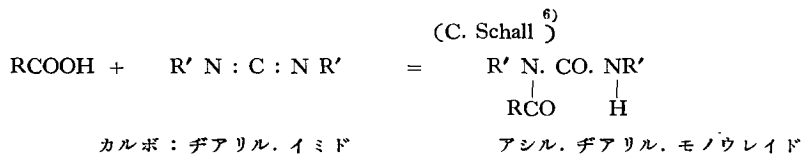
4). H. H. Escher, Helv. 1929. 12. 27.

5). 喜多教授編, 油脂化学及試験法, 昭12. 829. (第2版): 木村, 脂肪酸誘導體の研究 昭9.

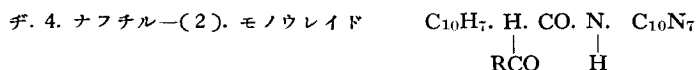
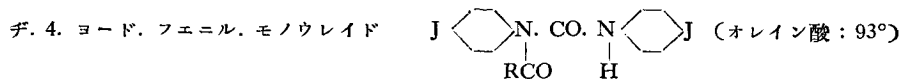
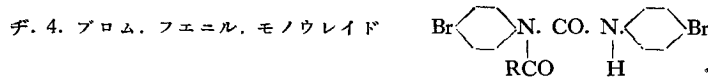
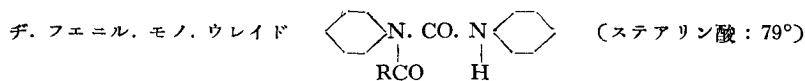
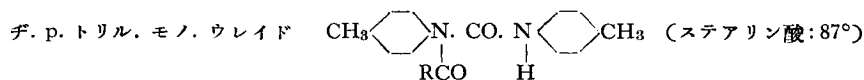
- (D) p. キセニル, アミド (p. フェニル, アニリド) $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{C}_6\text{H}_4$ (木村・仁林)
- (E) ヒドラジド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHR}'$
- (F) モノウレイド $\text{RCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (Stendal)
- (G) 對稱型ジアリル, モノ, ウレイド $\text{R}' \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{R}'$ (H. Meyer 及協力者)
- $$\begin{array}{c} \text{RCO} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{R}' \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{R}' \end{array}$$
- (H) 對稱型鹽基性ジアリル, モノ, ウレイド
(ヂ, p. デメチル, アミノ, フェニル, モノウレイド 及ピクラート)
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ | \quad | \\ \text{RCO} \quad \text{H} \end{array} \text{CO} \cdot \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- (同上)
- (I) α. アミノ, ピリヂド 及ピクラート $\text{RCO} \cdot \text{NH} \langle \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \rangle$ (同上)
- (II) 水酸基(—OH) 及酸素(=O) の置換
- (A) ベンツ, イミダゾール 及ピクラート $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ (Seka, Müller)

第 5 表

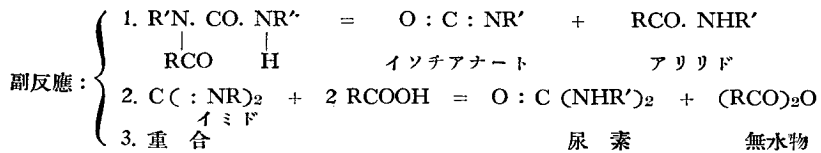
對 稱 型 ギ ア リ ル . モ ノ . ウ レ イ ド



(Zetsch, Lüscher, Meyer)⁷⁾



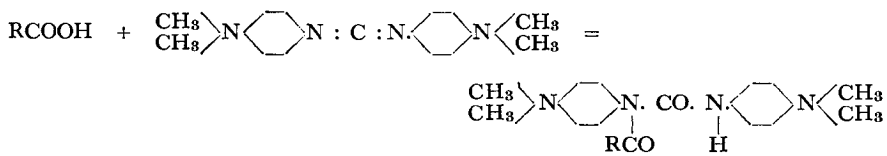
6). C. Schall, Journ. prakt. Chem. 1901. (2). 64. 261.



第 6 表

鹽 基 性 ヂアリル・モノウレイド

(Zetsch, Meyer, Overbeck, Lindlar)⁸⁾



カルボ. ヂ. p. ヂメチル. アミノ. フェニル. イミド

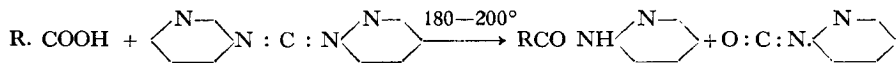
(鹽 基 性 イミド)

オレイン酸：C₃₅H₅₄O₂N₄. 100—101° リノール酸：C₃₅H₅₂O₂N₄ : 88—89°

ピクラー ト 129°

リノレン酸：C₃₅H₅₀O₂N₄. 84—85°

a. アミノ. ピリヂド⁸⁾



a. アミノ. ピリヂド イソチアナート

オレイン酸：15—18°, ピクラー ト C₂₀H₄₁O₈N₅ : 68°, リノール酸ピクラー ト, C₂₀H₃₉O₈N₅ 57°

ヂ, アリル. モノウレイドは最近 H.Meyer 一派⁷⁾がカルボン酸確認化合物として C. Schall⁶⁾の反應を擴張提案したものである. カルボン酸にヂアリル. イミドを添加して容易に合成し得る. 此反應はカルボ. ヂアリル. イミドが極めて反應性强く比較的低溫即常溫 ~80°にてカルボン酸に直接酸性アルカリ性, 觸媒を用ひず又酸鹽化物を経ずして添加する故に敏感なる酸の結晶化に用ひるべく種々の酸の種々のヂアリル, モノウレイドを合成した(第5表). 併し此反應はヂ. p. トリル. イミドが比較的安定な他, 試薬のカルボ. ヂ. アリル. イミドは不安定でモノウレイドの融點も充分上昇せず, 又カルボン酸の種類及反應條件により (1)モノウレイドのイソチアナート及アリリドへの分解 (2)反應に際し尿素及酸無水物の生成 (3)重合等種々の副反應を生ずる缺點がある.(第5表)

鹽基性ヂアリル. モノウレイドは H. Meyer 一派⁸⁾がカルボ. ヂアリル. イミドによるカルボ

7). F. Zetsch, E. Lüscher u. H.E. Meyer, B. 1938. 71. 1088.

ン酸確認の第2報として最近報告したもので鹽基性カルボジアリル・イミド（鹽基性イミド）をカルボン酸に反應せしめて製するもので中性ウレイドに比し（1）試薬のカルボ・ヂ・p・ヂ・メチル・アミノ・フェニルイミドが安定（2）副反應が少く（3）融點が高い及（4）加水分解し易い等の特長があり、オレイン酸、リノール酸、リノレニン酸等の結晶性誘導體が造られてゐる。

カルボン酸にカルボ・ヂ・ピリヂル・イミドを反應せしめると 180° 以下にては反應せず、180—200° 即モノウレイドの分解溫度にて α. アミノ・ピリヂドとイソ・チアナートを生ずるがピリヂル・イミドは安定でない。

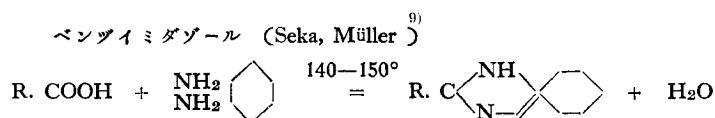
實 験

我々のフェニル・ステアリン酸の結晶化の實驗に當り先づ α. ベンヅ・イミダゾールを試みた。

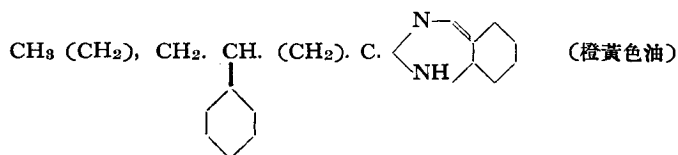
1. ベンヅ・イミダゾール

ベンヅ・イミダゾールは Seka 及 Müller⁹⁾ が 1931年提案した確認化合物でカルボン酸を o-フェニレンジアミンと 140—150° に加熱すると水を分離して環狀化する。此反應をフェニル・ステアリン酸に試みたが反應生成物はオレンジ色の油を得て結晶しなかつた。

第 7 表



2. フェニル・ステアリル・ベンヅ・イミダゾール



2. p. ヨードフェナシル・エステル

p. ヨード・フェナシルエステルは Reid 及 Judefind¹⁰⁾ が 1919年提案したものでカルボン酸ナトリウムを p. ヨード, ω. ブロム・アセトフェノンと稀酒精中にて煮沸エステル化して製

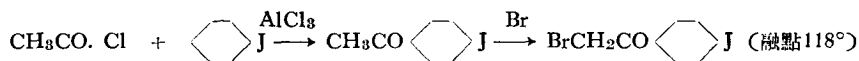
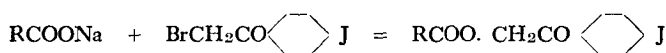
8). F. Zetsch, H. E. Meyer, H. Overbeck u. H. Lindlar, B. 1938. 71. 1516.

9). R. Seka u. R. H. Müller, Monatsh. 1931. 57. 102, Pikrat : E. L. Brown and N. Campbell, Journ. Chem. Soc. 1937. 1699.

す。p. ヨード。ω. ブロム。アセトフェノン¹¹⁾は余等の一人(木村)の改良處方によりアセチル。クロリドとヨード。ベンゾールを無水鹽化アルミニウムにて縮合せしめ p. ヨード。アセト。フェノンとし之を氷醋酸中にて臭素化して製せらる。フェニル。ステアリン酸を p. ヨード。フェナシル。エステルとすると融點 35° の無色結晶が得られる。オレイン酸エステルの融點 69° である。

第 8 表

p. ヨード。フェナシル。エステル (Reid, Judefind)¹⁰⁾



フェニル。ステアリン酸。p. ヨード。フェナシル。エステル



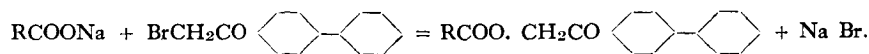
$\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{O}_8 \text{ J}$: 計算. J. 21.00. 實測. J. (木村). 21.46.¹²⁾
(オレイン酸エステル : 68.5°)

3. フェニル。フェナシルエステル

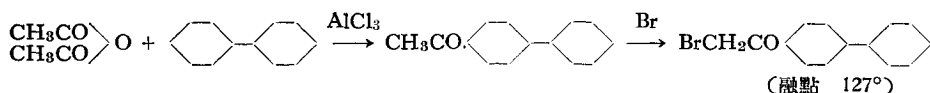
p. フェニル。フェナシル。エステルは1930年 Drake 及 Bronitzky¹³⁾が提案した確認誘導體で p. フェニル。ω. ブロム。アセトフェノンにてカルボン酸をエステル化する方法で p. フェニル。ω. ブロム。アセトフェノンは無水醋酸とジフェニルを無水鹽化アルミニウムにて縮合せしめて p. フェニル。アセトフェノンとし臭素化して製す。此方法はオレフィン酸パラフィン酸の結晶化に賞用されオレイン酸エステルの融點 68.5°であるがフェニル。ステアリン酸。p. フェニル。フェナシル。エステルは粗融點 35~40°, 精製しにくく、此酸の確認誘導體としては不適當と認めた。

第 9 表

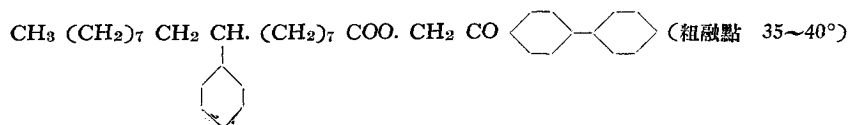
p. フェニル。フェナシル。エステル (Drake-Bronitzky)¹³⁾



10) E. E. Reid & W. L. Judefind, Journ. Amer. Chem Soc. 1919. 41. 75.



フェニル・ステアリン酸 p. フェニル・フェナシルエステル



(オレイン酸・エステル 68.5°)

4. S. ベンデル・チウロニウム鹽

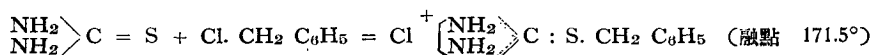
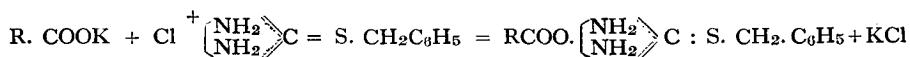
最近三つの重要なカルボン酸確認反應が發表された。S. ベンデル・チウロニウム鹽、p. キセニル・アミド及鹽基性デアリル・モノウレイドである。

S. ベンデル・チウロニウム鹽は 1936年 DonLeavy¹⁴⁾ が提唱したものでカルボン酸カリウム鹽と S. ベンデル・チウロニウム・クロリドとを酒精溶液中にて複分解により容易に製せられる。S. ベンデル・チウロニウム・クロリドはチオ尿素とベンデル・クロリドとを酒精中に加熱して容易に得られる。此方法は鹽及試薬の合成が簡單なる事、チウロニウム鹽の融點の高い事及元の酸を容易に再製し得る等の特長がある。

フェニル・ステアリン酸を S. ベンデル・チウロニウム鹽とし融點 134—135° の無色結晶を得た。

第 10 表

S. ベンデル・チウロニウム鹽 (DonLeavy¹⁴⁾)



フェニル・ステアリン酸 S. ベンデル・チウロニウム鹽



C₃₂H₅₀O₂SN₂ : 計算. S. 6.09. N. 5.32

實測 S. (Carius). 5.86, N. (Kjeldahl) 5.35.

5. p. キセニル・アミド (p. フェニル・アニリド)

p. キセニル・アミド即 p. フェニル・アニリドは木村、仁林¹⁵⁾ が難結晶性脂肪酸殊にポリエチレン酸の結晶化確認を目的として昭和10年提唱した有機酸確認誘導體である。

11). 木村. 工化. 昭. 9. 37. 338.

有機酸の p. キセニル. アミドを製するには三つの方法がある. (1)カルボン酸とキセニルアミンの當量を真空封管中 230°¹⁵⁾に加熱脱水 (2)酸鹽化物 1 モルとアミン 2 モルを低温にて縮合 (3)酸鹽化物 1 モルとアミン 1 モルをアルカリの存在にて縮合 (Schotten-Baumann 反應).

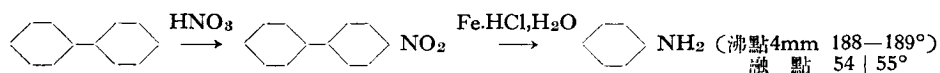
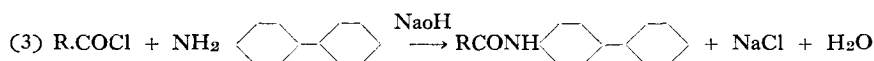
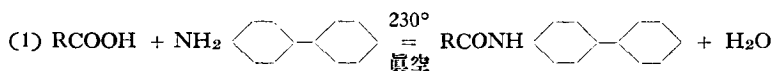
p. キセニル. アミンはジフェニルを硝化して p. ニトロ : ジフェニルとし鐵, 鹽酸, 水にて還元し沸點 (10mm) 188—189°, 融點 54—55° の無色乃至微黄色結晶として得られる.

此方法はアミド及試薬の合成容易なる事, アミド及試薬の安定なる事アミドの融點高く且つ明瞭なる事及結晶精製し易い等の特長がある.

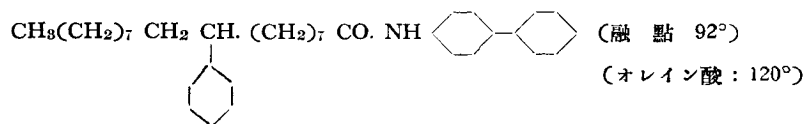
フェニル. ステアリン酸を當量の p. キセニル. アミンと真空封管中にて加熱する (1)の方法により融點 91—92° の無色結晶としてフェニル. ステアリン酸, p. キセニル. アミドを得た.

第 11 表

p. キセニル. アミド (p. フェニル. アミド) (木村. 仁林)¹⁵⁾



フェニル. ステアリン酸, P. キセニル. アミド



C₃₆H₄₀ON ; 計算. N. 2.74. 實測 (Kjeldahl). 2.37.

12). 木村. 工化. 昭 9. 37. 1311.

13). N. L. Drake & T. Bronitzky, Journ. Amer. Chem. Soc. 1930. 52. 3715.

14). J. J. Donfeavy, Journ. Amer. Chem. Soc. 1936. 58. 1004.

15). 木村和三郎, 仁林万木雄. 工化. 昭 10. 38. 1478

總 括

- (1) フェニル・ステアリン酸の數種の誘導體、ベンヅ・イミダゾール、p. ヨード及 p. フェニル・フェナシルエステル、S. ベンヂル・チウロニウム鹽及 p. キセニル・アミド等を合成した。
- (2) 難結晶性フェニル・ステアリン酸を S. ベンヂル・チウロニウム鹽及 p. キセニル・アミドに導く事により高融點結晶性誘導體を一層容易に合成し得た。之等の確認法は從來の方法の多くが奏効しない様な他の難結晶性有機酸の場合にも有効と考へられる。
- (3) フェニル・ステアリン酸、確認誘導體は油脂化學の研究手段としてのみでなく、又工業製品の中間體として用ひ得る。