

アルコリスに關する研究 (第 1 報)

アルコールの種類と其の反應の難易に就て

何 芳 隆, 川 上 行 藏

(大陸科學院生物化學研究室)

昭和 16 年 11 月 28 日 受 理

I. 緒 言

アルコリスに關しては Duffy⁽¹⁾ の發見以來幾多の研究がある。即ち A. Haller⁽²⁾, Ivanoff⁽³⁾, R. Fehlandt⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 外山氏⁽⁶⁾ の研究等がそれである。然しアルコリスに際しアルコールの種類を變へた場合の結果に就ては深く研究される事がなかつた。それは生成された Ester と原料の脂肪との分離が困難である爲め Ester 生成量を測定する點に於て困難があつたからである。又グリセリンを定量する事に依り間接に Ester の量を測定しようとして試みられた事⁽⁷⁾ もあるが従來のグリセリン定量法では用ひられたアルコールの存在が支障を來し簡単にグリセリンの定量は行ひ難かつた事も想像し得る。其の爲め今日尙アルコールを異にする際のアルコリスの難易に就ては明かでない點が甚だ多い。

此の爲め著者の一人(何)は先にグリセリンの新定量法に就て研究して各種アルコールの混在の下に於ても支障なく測定し得る一方法を確立した^{(8)*}。今回は此の新方法に依りアルコリスに際し遊離して來るグリセリンを定量してアルコリスの進行程度を觀察する事とした。以下其の結果に就て報告する。

II. 實 験 方 法

50g のオリーブ油を三口フラスコに秤量し之に 100cc の *N*/10 NaOH Methanol を加へ反應液は常に 22~24° に保ち電氣攪拌器で攪拌しつつその混合溶液から 10 分, 30 分…1 時間といふやうに間隔を置いて 15cc づつ ピペツチングする。之を NaOH を中和するに足るよりも更にやゝ過剰の薄い硫酸水溶液中に入れて反應を止め分液漏斗中に移し Ether を加へて振盪して油分を分離し Ether 層はよく水で洗滌する。水溶液及び洗滌水は一緒にして 80° 以下で濃縮し著者の方法に従つて Glycerin を定量した。

Ether 層の方は適當量の中性の Alcohol を加へて *N*/10 NaOH の標準液で酸度を測定した。その液は捨てず再び酸性となし分液漏斗に移して Ether を加へて油分を分離し湯煎上に於て Ether を追出し更に加熱減壓にて過剰の Alcohol を追出す。かくの如くして得た油は一部分は Kast 氏法に依つて分子量を測定し一部分は Acetyl 價測定に用ひた。

試験に供した Olive 油は市販の日本藥局方のものを Ether にとかし薄い Na₂CO₃ 液及び水でよく洗つて脱水精製したもので Sap. V. 192, Acid V. 2.48, Acetyl V. 16.92 であつた。

使用した Alcohol 類は Methanol, Ethanol, Propylalcohol, *iso*-Propyl alcohol, Buthanol, *iso*-Buthanol, *iso*-Amylalcohol, Hexanol, Heptanol, Benzyl alcohol, 等である。此の中 Merck, Kahl-

* 計算方法に就ては多少訂正を加へ $\text{glycerin}\% = 0.0526 \times \text{青價} + 0.015$ として算出する事とした。

baum 製及び武田製以外はすべて脱水再蒸溜して用ひた。

III. 實 験 結 果

a) Acetyl 價・10 種類の Alcohol に就いて實驗したのであるがその中6種類に就いて反應中の Acetyl 價を測定し(濾過法)第1表の如き結果を得た。

第1表 反應中に於ける Acetyl 價の變移
(實測の數値から原料 Olive 油の價を差引いた數値)

Aic.の種類 時 間	Äthyl-OH	Pr-OH	Bu-OH	iso Pr-OH	iso-Bu-OH	iso-Amyl-OH
10 分	45.6	59.5	47.5	66.3	97.5	97.7
30 分	28.4	35.5	37.5	59.7	47.6	33.4
1 時間	28.2	34.7	37.5	58.5	42.3	—
2 時間	31.6	32.7	38.7	51.4	28.6	21.3
3.5 時間	38.0	43.5	45.4	57.4	34.2	18.5
5.5 時間	33.9	—	31.1	54.0	32.9	21.4
7.5 時間	32.3	39.4	33.4	51.5	26.1	23.2
24 時間	32.3	32.7	38.4	46.3	28.5	25.9

即ち Acetyl 價は反應の初め 10 分間に増加量著しく後漸次減少して大體一定數値を示すものである。此の結果は反應の當初に於て Mono- 或は Di-glyceride が相當するがその後漸次減少して 30 分後は少量のものが存在するに過ぎぬ事を示すものである。

b) 酸 價 次に酸價であるがこれは實驗方法の項を一讀されれば明らかなる通り石鹼の生成量を示す事になるのであるがその結果は第2表の如くである。

第2表 反應中に於ける 5g Olive 油に就いての酸價の増加
(單位 N/10 NaOHcc)

種 類 時 間	Me-OH	Et-OH	n-Pr-OH	n-Bu-OH	n-Hex-OH	n-Hept-OH	i-Bu-OH	i-Am-OH	i-Pr-OH	Benzyl-OH
10 分	-0.80	6.35	3.45	5.72	8.10	9.80	5.85	5.60	7.30	5.20
30 分	-0.20	7.32	4.36	6.20	8.60	10.05	6.80	6.15	7.48	6.20
1 時間	0.10	7.70	5.50	7.05	9.75	10.05	7.40	6.30	7.48	5.90
2 時間	0.80	7.90	5.95	7.10	9.30	10.05	7.80	6.60	7.35	6.15
3.5時間	1.58	7.91	6.54	7.42	9.90	10.05	8.00	6.71	7.30	6.15
5.5時間	2.42	8.09	6.55	7.35	9.40	10.05	8.30	7.00	7.30	6.30
7.5時間	3.21	8.20	6.95	7.25	9.70	10.05	8.55	7.25	7.50	6.90
24時間	5.61	8.20	7.01	7.55	9.70	10.05	8.55	7.61	7.40	7.05

即ち 5g の Olive 油に就いての酸度の増加量は Methyl alcohol の Alcoholysis に於ては、初めむしろ減少し 24 時間後 5.61 cc N/10 NaOH となりそれ以外の Alcohol 類は初めから増加して行くものである。又すべて反應時間が進むにつれて酸價は増加して行くものである。

この酸價の増加はどの Alcohol の場合に於ても Acetyl 價の増加に依つて當然増加すべき酸價よりも少い、従つて Alcoholysis に依つて遊離して來た Glycerin があればそれは NaOH に依る油脂の加水分解生成物ではなく Alcoholysis 反應に依て生成せる Glycerin であると考へられる。即ち遊離した Glycerin % を定量し之を原 Olive 油の Glycerin % で除しこの商を 100 倍せるものは眞の Alcoholysis 反應即ち Glycerin と Alcohol が直接置換して生成せる Ester % である。尙 Acetyl 價の増加量が酸價の増加量よりも多いのであるから前述の眞の Alcoholysis 以外にも Ester の生成が行はれて居る筈である。その結果は次の Ester 生成%の項に於て述べる事とする。

c) Ester 生成% 前述の如く Ester 生成は 2 つの方面より考へられる。即ち 1 つは遊離して來た Glycerin % を Total glycerin % で除した商即ち眞の Alcoholysis の如く考へられるものと Acetyl 價の増加に依り free の脂肪酸が多量存在すべき筈のものが酸價滴定の際には少く表はれ従つてその脂肪酸は直ちに存在する Alcohol と結合して Ester を生成して居るものと考へられる分の 2 つの場合がある。第一の場合は遊離した Glycerin % を原 Olive 油の Glycerin % で除しそ

第 3 表 反應時間と遊離せる Glycerin 量 (%) との関係

アルコール種類 反應時間	Me-OH	Et-OH	Pr-OH	Bu-OH	Hex-OH	Hep-OH	i-Bu-OH	i-Amyl-OH	i-Pr-OH	Benz-OH
10分	1.23	4.46	5.88	6.15	1.52	1.68	5.23	6.15	0.54	1.41
30分	2.31	5.52	6.46	6.78	1.78	1.78	5.70	6.17	0.54	1.47
1 時間	3.23	6.25	6.78	7.30	1.78	1.89	6.12	6.25	0.59	1.62
2 時間	4.83	6.46	7.91	7.88	1.78	1.89	6.20	6.30	0.65	1.68
3.5時間	5.99	6.67	8.25	8.12	1.78	1.89	6.20	6.33	0.65	1.68
5.5時間	7.41	6.75	8.51	8.12	1.78	1.89	6.20	6.36	0.70	1.68
7.5時間	8.28	6.96	8.51	8.15	1.78	1.89	6.25	6.38	0.70	1.68
24 時間	8.30	7.20	8.62	8.15	1.78	1.89	6.25	6.38	0.70	1.68

第 4 表 Glycerin の置換に依り生成せる Ester %

(遊離 Glycerin % を Total glycerin % で除したもの)

アルコール種類 反應時間	Me-OH	Et-OH	Pr-OH	Bu-OH	Hex-OH	Hep-OH	i-Bu-OH	i-Amyl-OH	i-Pr-OH ₂	Benz-OH
10分	11.80	42.84	56.52	59.04	14.58	16.09	50.20	59.04	5.20	13.57
30分	22.19	52.98	62.07	65.11	17.10	17.10	54.75	59.07	5.20	14.07
1 時間	31.03	60.05	65.11	70.16	17.10	18.12	58.79	60.05	5.70	15.59
2 時間	46.41	62.04	75.97	75.72	17.10	18.12	59.55	60.56	6.21	16.09
3.5時間	57.53	64.10	79.25	77.99	17.10	18.12	59.55	60.81	6.21	16.09
5.5時間	71.18	64.85	81.78	77.99	17.10	18.12	59.55	61.09	6.71	16.09
7.5時間	79.51	66.88	81.78	78.24	17.10	18.12	60.05	61.32	6.71	16.09
24 時間	79.76	69.15	82.79	78.24	17.10	18.12	60.05	61.32	6.71	16.09

の商を 100 倍して直ちにその場合の Ester 生成% が知られる。第 3 表は反應時間と遊離して來た Glycerin % との關係を示したものであり第 4 表は第 3 表の遊離 Glycerin % を原 Olive 油の Glycerin % 10.41% で除した商の 100 倍即ち眞の Alcoholysis とも稱すべき Ester の生成% を示すものである。

第 3 表に依つて明らかなる如く反應が平衡状態に達するのは Alcohol の種類に依り異なるがすべて 7 時間後は平衡状態に達するものと考へられる。

更に第 4 表の結果より見ると炭素數 5 個以下のものと 6 個以上のものとはその置換率が著しい差を有する事が先づ目に付く、即ち 5 個以下の炭素をもつ Alcohol 類は特殊な *iso*-Propyl alcohol を除きすべて 60% 以上の置換率を示すのに對し 6 個以上のものは最高 18% のやうな數値を示して居る。又此處に興味ある事は炭素數奇數個の Alcohol はその隣の偶數個の炭素を持つものよりも置換率がよく又同炭素數のものでは *normal* のものは *iso* のものよりも置換率がよい事である。更に炭素數が Glycerin の炭素數と同一である Propyl alcohol が一番置換率がよく 82.79% といふ高率を示して居る事は面白い事實である *iso*-Propyl alcohol の如き Secondary alcohol 及び Benzyl alcohol のやうな Ring になつて居る Alcohol は非常に置換率が悪い。

次に眞の Alcoholysis 置換以外に生成せる Ester % を計算して見るに先づ前に測定した Acetyl 價及び酸價より逆に Acetyl 價の増加に依り生成すべき遊離の脂肪酸の % を求め之より酸價の増加に依り計算した石鹼になつて居る所の脂肪酸の % を差引けば前述の置換により生成せる Ester 以外に生成せる Ester% が得られる。

先づ Olive 油の鹼化價 192 より平均分子量 279.3 が得られ之より Acetyl 價 1 つの増加は即ち 0.0498 g の脂肪酸の増加として計算せられる(ほんとうはヒドロキシル價より計算すべきであるが大略を知る爲之より計算する)。

故に第 1 表の Acetyl 價の結果より此の如く脂肪酸量に換算して更に之を % になほした結果を示すと第 5 表の如くなる。

第 5 表 Acetyl 價より遊離した脂肪酸の量の計算結果(%)

アルコールの種類 反應時間	Et-OH	<i>n</i> -Pr-OH	<i>n</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Pr-OH	<i>i</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Am-OH
10 分	22.71	29.63	23.66	33.02	48.56	48.65
30 分	14.16	17.68	18.68	29.73	23.70	16.68
1 時間	14.02	17.28	18.68	29.13	21.07	—
2 時間	15.73	16.28	19.27	25.60	14.24	10.61
3.5 時間	18.91	21.66	29.61	28.59	17.03	9.21
5.5 時間	16.90	—	15.49	26.89	16.38	10.66
7.5 時間	16.07	19.62	16.63	25.65	13.00	11.55
24 時間	16.07	16.28	19.12	23.06	14.19	12.90

又同様にして第 2 表の酸價より酸價の増加量を脂肪酸の量に換算し % で表はすと第 6 表の如くなる。

第 6 表 酸價の増加を脂肪酸の増加に換算せるもの (%)

反 應 時 間	アルコールの種 類										
	Me-OH	Et-OH	Pr-OH	Bu-OH	Hex-OH	Hep-OH	i-Bu-OH	i-Amyl-OH	i-Pr-OH	Benzyl-OH	
10 分	-0.45	3.55	1.37	3.20	4.52	5.47	3.27	3.13	4.08	2.90	
30 分	-0.11	4.09	1.88	3.46	4.80	5.61	3.80	3.44	4.18	3.46	
1 時 間	0.06	4.30	2.51	3.94	5.45	5.61	4.13	3.52	4.18	3.30	
2 時 間	0.45	4.41	2.77	3.94	5.19	5.61	4.36	3.69	4.11	3.44	
3.5 時 間	0.88	4.42	3.09	4.14	5.53	5.61	4.47	3.75	4.08	3.44	
5.5 時 間	1.35	4.52	3.10	4.11	5.25	5.61	4.64	3.91	4.08	3.52	
7.5 時 間	1.79	4.58	3.32	4.05	5.42	5.61	4.77	4.05	4.19	3.85	
24 時 間	3.13	4.58	3.36	4.22	5.42	5.61	4.77	4.25	4.13	3.94	

第 5 表の結果より第 6 表の結果を差引いたものは即ち Acetyl 價の増加により生成せる Ester % である。之は第 7 表の如くである。

第 7 表 Glycerin と Alcohol の置換以外に Acetyl 價の増加に依り生成せる Ester %

反 應 時 間	アルコールの種 類					
	Et-OH	n-Pr-OH	n-Bu-OH	i-Pr-OH	i-Bu-OH	i-Am-OH
10 分	19.16	28.26	20.46	28.94	45.29	45.52
30 分	10.07	15.80	15.22	25.45	19.90	13.19
1 時 間	9.72	14.77	14.74	24.95	16.94	—
2 時 間	11.32	13.51	15.30	21.49	9.88	6.92
3.5 時 間	14.49	18.57	18.47	24.51	12.56	5.46
5.5 時 間	12.38	—	11.38	22.81	11.74	6.75
7.5 時 間	11.49	16.30	12.58	21.46	8.23	7.50
24 時 間	11.49	12.92	14.90	18.93	9.42	8.65

上の結果より至べて平衡状態に於ては 8~19% の Acetyl 價の増加による Ester 生成があるものと考へられる。

又前述の眞の Alcoholysis に依り生成せる Ester % と Acetyl 價の増加に依り生成せる Ester % とを Total Ester 生成% として表に示すと第 8 表の如き結果を與へる。

即ち *n*-Propyl alcohol と *n*-Butanol は最も結合率よく夫々 95.71%, 93.14% を示し Ethanol は 80.64%, *i*-Butanol, *i*-Amyl alcohol は略々同じく大體 68~70% を示す Secondary alcohol である *i*-Propyl alcohol はやはり結合率が悪く 25.64% だけである。

前に外山氏等は炭素數 5 個以下の 2 種類の Alcohol を種々なるものに就いて混合し NaOH を觸媒として 20 分間 Olive 油と Alcoholysis をやりその生成物の Sap. V. を測定した結果は生成物は混ぜた 2 種の Alcohol の等分子量 Ester であると述べて居る。即ち Alcohol の種類に依る選擇性なく分子量の比に結合すると述べて居るが之は本實驗からもさういふ事は考へられる。即ち炭素數 5 個以下の Alcohol に於ては反應の初め即ち 30 分以内に於ては分子量の大なるものは早いから

第 8 表 Total Ester 生成 %

アルコールの 種類 反応時間	Et-OH	<i>n</i> -Pr-OH	<i>n</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Pr-OH	<i>i</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Am-OH
10 分	62.00	84.98	79.50	34.14	95.49	104.56
30 分	63.05	77.87	80.33	30.65	74.64	72.26
1 時間	69.77	79.88	84.90	30.65	75.73	—
2 時間	73.36	89.48	91.02	27.70	69.43	66.85
3.5 時間	78.59	97.82	96.46	30.72	72.11	66.27
5.5 時間	77.23	—	89.37	29.52	71.29	67.84
7.5 時間	78.37	98.08	90.82	28.17	68.28	68.82
24 時間	80.64	95.71	93.14	25.64	69.47	69.97

である。しかし之がもし Hexyl alcohol 以上の炭素数を持つ場合又は Secondary alcohol 或は Ring を持った Alcohol を混じた場合にはどうなるかといふ事は尙疑問である。炭素数 5 個以下の場合に於ても之を長く反応させ平衡状態に達した時は如何になるかは分らないのである。この點に就いては今後の研究を待つて再び發表する事とする。

d) Rast 氏法に依る分子量の測定 次に反應の進行度を見る爲 Glycerin の定量と別個に Rast 氏法に依つて分子量を測定した。その結果は第 9 表の通りである。

第 9 表 Rast 氏法に依り測定せる分子量の大きさ

アルコールの 種類 反応時間	Et-OH	Pr-OH	Bu-OH	<i>i</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Am-OH	<i>i</i> -Pr-OH
10 分	771	542	531	776	583	938
30 分	589	520	509	658	—	871
1 時間	547	447	484	655	550	865
2 時間	444	452	472	633	661	882
3.5 時間	385	438	471	635	551	875
5.5 時間	345	420	460	581	517	891
7.5 時間	345	420	463	551	517	879
24 時間	345	346	426	538	513	864

次に 100% Ester が生成したと假定したらその分子量は夫々次の如し(Rast 氏法により測定せる Olive 油分子量 947 を基礎として計算す)

分 子 量	331	346	359	359	373	346
Olive 油の分子 量との差	616	601	588	588	547	601

Rast 氏法に依る分子量の測定は分子が大きい場合には幾分誤差を生ずる事は當然の事であるが大體の傾向を知る爲に大膽に此の結果から alcoholysis の % と計算して見ると第 10 表の如くである。

第 10 表 分子量測定より計算せる Alcoholysis %

アルコールの 種類 反応時間	Et-OH	Pr-OH	Bu-OH	<i>i</i> -Bu-OH	<i>i</i> -Am-OH	<i>i</i> -Pr-OH
10 分	28.4	67.4	70.7	29.1	63.4	1.5
30 分	59.1	71.0	74.5	49.1	—	12.6
1 時間	64.9	83.2	78.7	49.7	69.2	13.6
2 時間	81.6	82.4	80.7	53.4	67.2	10.8
3.5 時間	91.2	84.7	81.0	53.1	72.4	12.0
5.5 時間	97.7	87.7	82.8	62.2	74.9	9.3
7.5 時間	97.7	87.7	82.3	67.3	74.9	11.3
24 時間	97.7	93.3	86.7	69.6	75.6	13.8

即ち原 Olive 油は Rast 氏法により分子量を測定して見ると 947 であり之より脂肪酸の平均分子量が得られ更に之と各種 Alcohol とが 100% 結合した場合の理論分子量は夫々第 10 表の下欄に記せる通りである。又 Olive 油の分子量からこの計算せる各種 Ester の理論分子量を差引きその差をやはり第 9 表の最下部に記してあるが Alcoholysis の % は大體原 Olive 油分子量 947 より測定せる分子量を減じ之を理論数との差で除して 100 倍せる値である。第 8 表の Total ester 生成量の表と第 10 表の結果を比較して見るに Ethanol の場合だけや、誤差を生じたが他の場合は殆んど一致した値を示して居る。

VI. 結 論

著者等は Alcoholysis の研究をその遊離して來る Glycerin を定量する事に依り研究する方法を企て炭素數 3 個以上の Alcohol 數の混在に於ても定量し得る Glycerin の新定量法を用ひて NaOH を觸媒とせる各種 Alcohol の Alcoholysis に就いて研究し更にその際に於ける Acetyl 價及び酸價の變化に就いて測定した。その結果

a) Alcoholysis は反應の當初 10 分ぐらゐに於ては Acetyl 價は急に増加しその後漸次減少して略々一定となる。

b) 反應の進行と共に酸價も高くなるが Acetyl 價の増加に依り生成すべき遊離の脂肪酸は酸價の増加に依り計算せる實在の脂肪酸より多く従つて過剰の脂肪酸は直ちに結合して Ester を生成して居るものと考へられる。故に一般に稱せられる Alcoholysis 反應の Ester の生成は 2 つの方面に於て考へられる。即ち 1 つは Glycerin と Alcohol の直接の置換の如く見える Ester の生成ともう 1 つは前述の Acetyl 價の増加により生成せる脂肪酸が漸次 Esterification を起して生成する Ester の 2 つである。

d) Glycerin の直接置換による Ester の生成量も又 Total ester の生成量の場合も奇數個の炭素を有する Alcohol はその隣りの偶數個の炭素を持つた Alcohol よりも結合率がよい。

d) 炭素數 5 個以下の Alcohol は特殊な *i*-Propyl alcohol を除き結合率が 70~96% で 6 個以上の炭素を持つた Alcohol は急に悪くなる。

e) *i*-Propyl alcohol の如き Secondary alcohol の結合率は甚だ悪く又 Benzyl alcohol のやうに

Ring を持つて居るものもやはり之に相當する Heptyl alcohol よりも幾分悪くなつて來る。

f) 炭素數同數の場合にはな *normal* なものは *iso-* のものよりも結合率はよい。

以上の結果により個々の Alcoholはその種類に依り夫々異つた結合率を示し之より種々の Alcoholを混合して反應させた場合に於ても Alcoholに選擇性を示すものと考へられる。この點に就いては更に今後の研究に於て發表する事とする。

文 献

- (1) Duffy: Analyst: **9**, 73.
- (2) A. Haller: Analyst., **32**, 52, 53 (1907).
- (3) Ivanoff and Rushev: Ann. Univ. Sofia., **29**, 331 (1933).
- (4) R. Fehlandt and Adkins: J. Am. Chem. Soc., **193**, (1935).
- (5) ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, 1694 (1937).
- (6) 外 山 外二名: 工化 **619** (1933); **633** (1934).
- (7) H. Kurg: Fette u. Seifen, **44**, **144** (1937).
- (8) 何芳陔: 農 化, **486**, **188**, **5**, **16**.