

アルコールに關する研究 (第 2 報)

アルコールの性類とその選擇性に就て¹⁾

何 芳 隆, 長 澤 俊 三

(大陸科學院生物化學研究室)

昭和 13 年 5 月 20 日受理

I. 緒 論

油脂に 2 種のアルコールを一緒に作用させてアルコールに於てアルコールの性類に依り選擇性を有するや否やの問題は種々⁽¹⁻³⁾論議せられて居る所である。著者の¹⁾何芳隆²⁾は前にオリブ油に $N/10$ NaOH を觸媒として各種のアルコール類を單獨に加へその夫のアルコールの反應速度に就いて研究しアルコールの性類に依る異つた反應速度を示す事を第 1 報に於て報告した。本研究に於ては更に之等の反應速度の異なる 2 種類のアルコールを一緒に加へて反應させた場合果して 1 種類のアルコールのみが選擇的に多量結合するや否やを究めようとして實驗を進めた。

II. 實驗方法

實驗の方法としては第 1 報の場合と同様であるが内容約 500 cc の三口フラスコ中に 30 g のオリブ油を秤量し之に實驗せんとする 2 種の $N/10$ NaOH 性アルコールを夫々 1 モルづつ秤量し混合し加へてその際内容物は常に電氣攪拌器で攪拌し $22 \sim 24^\circ$ に保たした。反應が進むにつれて内容物が透明になれば攪拌を中止し反應はそのまゝ 24 時間繼續せしめた。反應終了後内容物は稀硫酸で酸性となしエーテルを加へて油分をエーテルに移し充分に水洗してエーテル層を分離し脱水濾過した後エーテルを追出し、更に加熱真空の下に過剰のアルコールを追出した。加熱温度はプロピルアルコールまでは 110° にし、ブタノール、イソアミルアルコールは 135° まで加熱した。かくの如くして得た生成物は 2 種のアルコールのエステルの混合物であるが、之にはアルコールにされなかつたグリセリドも残つて居るのでそのグリセリンを定量して残存グリセリドの量を求め、又そのグリセリドになつて居る脂肪酸以外の脂肪酸が各種アルコールと夫々 100% 結合した場合を假定してそれに残存するグリセリドの%を考慮に入れてその場合の該油脂の理論鹼化價を計算した。此處に得た 2 種のアルコールの理論鹼化價は例へばメタノールとエタノールの組合せの場合ならば夫々 190.7 と 182.4 である。又この 2 種のアルコールを混合して反應させた場合の鹼化價の實測値は之等 2 種のアルコールのエステルの混合物であるからこの理論鹼化價の中間に存在する筈である。この 2 種のアルコールのエステルの理論鹼化價の差は 8.3 で實測の鹼化價は 186.6 でありメタノールの理論鹼化價からこの實測の鹼化價を差引くと 4.1 といふ價を得る。この場合實測鹼化價はやゝメタノールの理論鹼化價に接近して居る故生成エステルは 4.1 を 8.3 で除した高を 100 倍せるもの 49.4% がメタノール・エステルの生成% でありその残りの 50.6% をメタノール・エステルの生成% とした。かくの如き計算方法は反應する 2 種のアルコールの C 数の差が多い程精確である。又理論的には残存グリセリドの鹼化價を如何に取扱ふかといふ事が問題になる。即ち反應の途中トリグリセリドがその儘の形として残存するものとすれば簡單であるが、モノグリセリドとして残るものも

(1) PHILIP R. FCHLANDT and HOMER ADKINS: *J. Amer. Chem. Soc.*, 193 (1935); (2) GROGE BATES HATCH HOMER ADKINS: *J. Am. Chem. Soc.*, 1694 (1937); (3) 外山修之, 土屋知太郎, 石川得三: *工化*, 633 (1934); (4) 何芳隆: *農化*, 5, 475.

ありデグリセリドとして残るものも存在すると考へると益々複雑になつて来る。然し上記の計算はすべて之を原油脂の鹼化價と同一として理論鹼化價を算出した。何故ならば第1報に於て既に報告せる如くアセチル價の増加の割合は酸價の増加の割合よりもやゝ多い。又酸價の増加は鹼化價を大にしアセチル價の増加は鹼化價を小にする。しかし之等のものの増減はほぼ同一である爲め、結局残存グリセリドの鹼化價は増減がないと考へられる。假りに多少の増減があるにしても残存グリセリドの%は僅かに2~4%である爲め原油脂の鹼化價と同一と見て理論鹼化價を計算しても殆んど誤差を生じないわけである。

本實驗に用ひたオリブ油は鹼化價 1916, 全グリセリン 10.54%, 酸價 2.48, アセチル價 16.92%であつた。その實驗及び計算の結果を表示すれば次の通りである。

實測及び計算結果表

反 應 ア ル コ ー ル	數 値	残存グリセリン量 (%)	残存グリセリド (%)	各種アルコールの100%エステル生成時の鹼化價理論數	實 測 鹼化價	反應せる2種のアルコールの鹼化價の差	各種アルコール・エステル生成 (%)	加 熱 温 度
(1) {Me-OH Et-OH	0.342	3.25	{190.7 182.1	186.7	8.6	{53.5 46.5	110° 以下	
(2) {Me-OH Pr-OH	0.376	3.56	{190.7 174.1	183.5	16.6	{56.6 43.4	"	
(3) {Me-OH i-Pr-OH	0.443	4.21	{190.7 174.1	187.0	16.6	{77.1 22.9	"	
(4) {Me-OH Bu-OH	0.375	3.56	{190.7 166.9	180.7	23.8	{58.0 42.0	135° 以下	
(5) {Me-OH i-Bu-OH	0.415	3.94	{190.7 166.9	183.2	23.8	{68.9 31.1	"	
(6) {Me-OH i-Amyl-OH	0.409	3.89	{190.7 160.2	181.3	30.5	{71.8 29.2	"	
(7) {Pr-OH i-Amyl-OH	0.236	2.24	{174.1 160.2	169.5	13.9	{66.9 3.1	"	
(8) {i-Pr-OH i-Amyl-OH	0.224	2.13	{174.1 160.2	162.1	13.9	{23.7 85.3	"	
(9) {Bu-OH i-Amyl-OH	0.282	2.68	{166.9 260.2	165.5	6.7	{71.5 28.4	"	
(10) {i-Bu-OH i-Amyl-OH	0.221	2.68	{166.9 160.2	165.5	6.7	{79.1 20.9	"	

上表の結果に依り明かなる如くノルマル・アルコール同志の組合せに於ては分子の小さいメタノールがやゝ多く結合しノルマル・アルコールのメタノールと各種のイソアルコールとの組合せに於てはメタノールが何れの場合に於ても選擇的に多量結合する。之から見てイソアルコールの方が結合力が弱い事が推察せられる。更にプロピルとイソアミル、ブタノールとイソアミル、イソブタノールとイソアミルの組合せに於ては夫々プロピル、ブタノール、イソブタノールの方が多く結合する。即ち一般に分子の小さいアルコール類が多く結合する如く見受けられる。唯例外としてはイソプロピルとイソアミルの場合であるが即ち分子の小さいイソアミルの方が23.7%結合し分子の大きいイソアミルの方が86.3%結合して居る。しかし之は第1報の結果から推察しても分るやうにイソプロピルが第二級アルコールであるといふ特殊性に原因する爲と考へられる。

III. 結 論

1) 炭素數5までの種々なアルコールを2つづつ組合せてアルコリスさせた場合(N/10 NaOH 觸媒), 一般に分子の小さいアルコールの分が多く結合する。2) ノルマルアルコールとイソアルコールの間ではノルマルの方が多く結合する。3) イソプロピルアルコールは第二級アルコールである爲め結合能力が弱く例外である。即ち N/10 NaOH を觸媒とし2種のアルコールを混合してアルコリスをさせた場合アルコールの性類に依り選擇性を示す事が分つた。

稿を終るに當り本研究中終始御懇篤な御指導を賜つた川上行藏博士に厚く感謝の意を表する。