

尿素附加物による脂肪酸の分離

浅 原 照 三

尿素が直鎖状の有機化合物と結晶性の附加化合物を生成することは興味ある事実である。これを応用して直鎖状の脂肪属化合物と分枝した脂肪属化合物や環状化合物と分離するようになってきた。尿素的附加化合物生成に関する研究は、最初、Bengen⁽¹⁾ によつて行われ、その後 Bengen⁽²⁾, W. Schlenk Jr.⁽³⁾ が発展させた。すなわち炭素数 6 個以上の直鎖化合物 1 モルに対して尿素が 6 モル以上附加することを認め、この反応にはアルコールが良好な触媒作用を有することを確認した。さらに W. J. Zimmer-shied⁽⁴⁾ 及び O. Redlich⁽⁵⁾ 等は種々の脂肪属化合物との尿素附加物についてその結晶構造や附加物生成の際の平衡恒数、生成熱等に関する研究を發表している。炭化水素の分離に関しては、その後 A. G. Smith⁽⁶⁾, R. W. Schiessler⁽⁷⁾ 等の人々が研究を進め、尿素以外にチオ尿素も有望であることを認め、附加物生成に関する諸条件を明かにした。しかし尿素による脂肪酸分離に関してはその研究も比較的少く H. Schlenk⁽⁸⁾ の研究以外特に見るべきものもない。著者は尿素附加物生成による脂肪酸分離に関し精細に検討を加え、その分離の限界を明かにしようとした。

1. 供試脂肪酸

a) カプロン酸(C₆)；シクロヘキサノールをカリ熔融して得た粗製品をメチルエステルとし、精溜を繰り返して 150°C の溜分を分取し、分解して試料とした。

中和価 483.0, 屈折率(n_D^{20}) 1.4163

b) カプリル酸(C₈)、カプリン酸(C₁₀)、ラウリン酸(C₁₂)、ミリスチン酸(C₁₄)；椰子油脂肪酸をメチルエステルとし、精溜してそれぞれ 193~4°C, 115~6°C/15 mm Hg, 141°C/15 mm Hg, 167~8°C/15 mm Hg の溜分を分取し、分解後必要に応じアルコールで再結晶して試料とした。

	中和価	融点(°C)	屈折率(n_D)
カプリル酸	388.6	—	1.4283(20°C)
カプリン酸	325.0	31.2	1.4283(40°C)
ラウリン酸	279.6	43.5	—
ミリスチン酸	245.1	53.9	—

脂肪酸を多角的に利用するためには、各単一脂肪酸を有効に分離精製することが必要である。脂肪酸の分離方法としては、多くの方法が提案されているが、尿素附加物生成による分離が最近ようやく脚光を浴びるに至つた。著者の研究を中心にして、従来の文献に現われた研究を併せ紹介し尿素附加法の概況を伝えんとするものである。

c) パルミチン酸(C₁₆)、ステアリン酸(C₁₈)、アラキジン酸(C₂₀)；市販品をメチルエステルとし、数回精溜してそれぞれ 195~6°C/15 mm Hg, 214~5°C/15 mm Hg, 215~6°C/10 mm Hg の溜分を分取し、それぞれ分解後エチルアルコールで再結晶した。

中和価 融点(°C)

パルミチン酸	218.2	62.3
ステアリン酸	197.2	69.3
アラキジン酸	179.1	75.3

d) ノネン酸-2⁽⁹⁾(C₉, Δ²)；エナントアルデヒド、マロン酸、β-ピコリン、エチルアルコールの適量を反応させて合成した。反応生成物を数回精溜し、146°C/14 mm Hg の溜分を分取して試料とした。

中和価 359.6, 沃素価(ブロムピリジン法) 162.1
比重(d_4^{20}) 0.9034, 屈折率(n_D^{20}) 1.4556

e) オレイン酸(C₁₈, Δ⁹, シス型)、エライジン酸(C₁₈, Δ⁹, トランス型)

市販オレイン酸をメチルエステルとし、精溜を繰返して 211~3°C/5 mm Hg の溜分を分取する。これをアルコールに溶解し、酢酸鉛を滴下して飽和酸を分離する。最後にリチウム塩にして高度不飽和酸と分離し、精製オレイン酸を得た。このオレイン酸を試料として 30%硝酸及び亜硝酸ナトリウムでエライジン化を行い、そのメチルエステルを精溜して 214~5°C/15 mm Hg の溜分を分取し、分解後アルコールで再結晶し精製エライジン酸を得た。

沃素価 中和価 融点(°C)

オレイン酸	90.5	198.0	—
エライジン酸	90.1	198.0	44.4

f) リノール酸(C₁₈, Δ⁹, Δ¹²)

大豆油脂肪酸を原料とし、リグロインに溶解後-10~-15°C で臭素化し四臭化ステアリン酸を分取する。この四臭化ステアリン酸を再結晶後、亜鉛末、メタノールで脱臭素し、精製を繰り返して精製リノール酸を得た。

沃素価 180.9, 中和価 200.0

g) 10-ウンデセン酸(C₁₁, Δ¹⁰)

ヒマシ油を銅製フラスコ中で 280~300°C で乾溜し、これを精溜して 165°C/15 mm Hg の溜分を分取し、最

後に90%アルコールで再結晶し精製 10-ウンデセン酸を得た。

融点 24.0°C, 沃素価 140.7, 中和価 304.0

h) β -エリオステアリン酸 ($C_{18}, \Delta^9, \Delta^{11}, \Delta^{13}$)

メルク社製品を90%アルコールで再結晶し, 精製品を得た。

融点 70.9°C, 中和価 201.1

2. 脂肪酸と尿素との附加化合物

上記14種類の脂肪酸と尿素との附加化合物を合成し, 附加化合物中の尿素及び脂肪酸のモル比を決定することとした。すなわち脂肪酸 1g を尿素のメタノール飽和溶液 (20°C ではメタノール 100 cc 中に約 16g の尿素を溶解している) 30 cc 中に添加し, わずかに加熱して溶解させる。この混合物を放冷し室温に達せしめると尿素附加物が析出してくる。これを濾過し乾燥する。

この粗尿素附加物をイソプロピルアルコールで再結晶し, 精製尿素附加物の酸価が一定になるまでこの操作を繰り返す。

不飽和脂肪酸の尿素附加物を生成させるためには室温までの冷却では不十分であるため, この際は 10°C まで冷却して附加化合物を析出させた。これらの脂肪酸による附加物の生成量及び附加物中の脂肪酸と尿素とのモル比を総括すると第1表のようになる。

第 1 表

脂 肪 酸	取 量 尿素附加物g/ 脂肪酸g	尿素附加物中 の尿素モル/ 脂肪酸モル (m)
カプロン酸 (C_6)	0.02	6.4
カプリル酸 (C_8)	0.1	7.6
カプリン酸 (C_{10})	0.3	9.0
ラウリン酸 (C_{12})	1.0	10.3
ミリスチン酸 (C_{14})	2.1	11.4
パルミチン酸 (C_{16})	3.1	13.0
ステアリン酸 (C_{18})	3.3	14.2
アラキジン酸 (C_{20})	3.6	15.6
2-ノネン酸 (C_9, Δ^2) (トランス型)	0.2	8.2
10-ウンデセン酸 (C_{11}, Δ^{10})	0.2	8.4
オレイン酸 (C_{18}, Δ^9) (シス型)	1.0	13.4
エライジン酸 (C_{18}, Δ^9) (トランス型)	1.3	14.1
リノール酸 ($C_{18}, \Delta^9, \Delta^{12}$)	0.2	13.0
β -エリオステアリン酸 ($C_{18}, \Delta^9, \Delta^{11}, \Delta^{13}$)	1.3	13.8

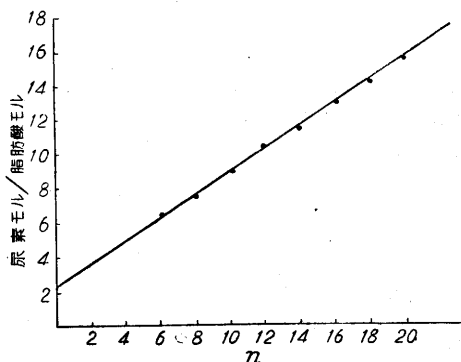
第1表でわかるように, 飽和脂肪酸系列, 不飽和脂肪酸系列においては共に炭素数が増加するほど尿素附加物の量が増加し, 尿素附加物中の尿素-脂肪酸のモル比も増大する。

不飽和脂肪酸系列では, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸の場合を比較すれば明かなように, 不飽和性

が増大するに従い尿素附加物の収量及び尿素-脂肪酸のモル比が減少している。10-ウンデセン酸と 2-ノネン酸及びリノール酸と β -エリオステアリン酸を比較すると明かなように, 二重結合が孤立している場合よりも, 他の不飽和基と共軛系を形成している場合の方が尿素附加物の収量及び尿素-脂肪酸のモル比は増大する。その結果 2-ノネン酸, 10-ウンデセン酸の場合は炭素数 2 個の差による影響がほとんど表われていない。

オレイン酸, エライジン酸の場合を比較すると, やや立体異性体による差が現われ, トランス型の方がシス型に比して幾分尿素附加物の収量及び尿素-脂肪酸のモル比が増大している。

第1表の実験値の中から飽和脂肪酸系列について, その炭素数と尿素-脂肪酸のモル比との関係を図示すると第1図のようになる。



第 1 図

さて, 脂肪酸の炭素数を n , 脂肪酸 1 モルに附加する尿素のモル数を m で表わすと, 第1図より

$$m = 0.66n + 2.4$$

という関係式が得られる。これは O. Redlich⁽⁶⁾ がパラフィン系炭化水素について求めた $m = 0.653n + 1.51$ に類似の関係式である。

また飽和脂肪酸系列においては炭素数が増加するにつれて融点は上昇し, メタノールに対する溶解度が減少する。すなわちこのような性質が尿素附加物生成にも関係があり, 炭素数の大きな, 融点の高い脂肪酸は尿素附加物をつくりやすいことになる。もちろんこれは飽和脂肪酸系列のみに適用できることで, 例えば β -エリオステアリン酸は融点は 71°C であり, ステアリン酸の融点 69°C に近接しているが, メタノールに対する溶解度は 25°C でステアリン酸は 1.0 g/100 ml, β -エリオステアリン酸は 4.0 g/100 ml であり, このことが尿素附加物の収量に大きな影響を有していることがわかる。

3. 脂肪酸の尿素による分離

前項の各種脂肪酸に対する尿素のモル比の相違は, 尿素附加物生成による各種脂肪酸分離の可能性を示してい

第 2 表

	尿 素 (g)	メ タ ノール (cc)	尿素附加物中の脂肪酸量	溶液中の脂肪酸量
ラウリン酸 10g パルミチン酸 10g	30	150	10.4g (ラウリン酸 21%) (パルミチン酸 79%)	8.8g (ラウリン酸 79%) (パルミチン酸 21%)
ラウリン酸 10g ステアリン酸 10g	30	150	10.6g (ラウリン酸 11%) (ステアリン酸 89%)	8.5g (ラウリン酸 83%) (ステアリン酸 17%)
オレイン酸 5g ステアリン酸 5g	35	200	5.5g (オレイン酸 20%) (ステアリン酸 80%)	4.4g (オレイン酸 89%) (ステアリン酸 11%)
リノール酸 5g ステアリン酸 5g	25	150	4.5g (リノール酸 4%) (ステアリン酸 96%)	5g (リノール酸 81%) (ステアリン酸 19%)
オレイン酸 1g リノール酸 1g	5	30	0.6g (オレイン酸 92%) (リノール酸 8%)	1.3g (オレイン酸 42%) (リノール酸 58%)
ラウリン酸 5g リノール酸 5g	25	150	2.7g (ラウリン酸 73%) (リノール酸 27%)	6.5g (ラウリン酸 35%) (リノール酸 65%)
2-ノネン酸 5g 10-ウンデセン酸 5g	25	150	4.3g (2-ノネン酸 56%) (10-ウンデセン酸 44%)	5.1g (2-ノネン酸 38%) (10-ウンデセン酸 62%)
10-ウンデセン酸 5g ラウリン酸 5g	25	100	4.9g (10-ウンデセン酸 19%) (ラウリン酸 81%)	4.6g (10-ウンデセン酸 78%) (ラウリン酸 22%)
カプロン酸 10g ラウリン酸 10g	30	150	9.8g (カプロン酸 2%) (ラウリン酸 98%)	9.6g (カプロン酸 88%) (ラウリン酸 12%)
カプリル酸 10g ステアリン酸 10g	30	150	9.5g (カプリル酸 10%) (ステアリン酸 90%)	9.3g (カプリル酸 81%) (ステアリン酸 19%)
エライジン酸 5g オレイン酸 5g	25	150	4.3g (エライジン酸 55%) (オレイン酸 45%)	4.5g (エライジン酸 42%) (オレイン酸 58%)
ステアリン酸 1.0g β-エレオステアリン酸 1.0g	5	30	0.9g (ステアリン酸 85%) (β-エレオステアリン酸 15%)	0.9g (ステアリン酸 20%) (β-エレオステアリン酸 80%)

* エライジン酸、オレイン酸の定量は赤外線吸収スペクトルによつて行つた。

る。そこで上記脂肪酸の中より適宜 2 個ずつの脂肪酸を選び、尿素附加物生成によりどの程度分離が可能であるかを検討した。尿素附加物の生成はすべて 20°C で行つた。その結果を示すと第 2 表のようになる。

第 1 表と第 2 表との比較によつてもわかるように、尿素附加物生成の際の脂肪酸と尿素とのモル比及び収率に相当大きな差のある 2 種類の脂肪酸の分離は相当効果的に行うことができる。例えばオレイン酸とステアリン酸、カプリル酸とステアリン酸との例よりわかるようにほぼ 80% 以上の純度で成分脂肪酸を分離することができる。これに反し、脂肪酸と尿素とのモル比及び尿素附加物の収率にあまり差の認められないような場合、例えばオレイン酸とエライジン酸との場合には、尿素法によつては

ほとんど成分脂肪酸を分離することができないことが判明した。

4. 天然油脂脂肪酸の尿素による分離

前項の実験結果を応用して天然油脂脂肪酸の分離を試みた。すなわち尿素附加物の生成によつて天然油脂脂肪酸を分離し、飽和脂肪酸の含有量の大きな部分と不飽和脂肪酸含有量の大きな部分とを得ることを目的とした。

天然油脂として大豆油、牛脂、椿油、亜麻仁油、玉蜀黍油、柔魚油を選び、これらを鹼化分解して得た脂肪酸について実験を行つた。

その実験結果を総括すると第 3 表のようになる。

第 3 表より明かなように、これらの天然油脂脂肪酸の分離は 1 回の尿素の使用によつて相当良好な収率で分離

第 3 表

原料脂肪酸	沃素価	尿素 (g)	メタ ノール (cc)	尿素附加物部分		非尿素附加物部分	
				g	沃素価	g	沃素価
大豆油脂脂肪酸 50g	139	100	100	28.0	119	18.7	190
牛脂脂肪酸 50g	18	100	150	28.0	6.0	18.0	38
椿油脂肪酸 50g	81	50	150	14.0	46	34.5	86.2
亜麻仁油脂肪酸 50g	177	150	150	18.5	114	30.5	210
玉蜀黍油脂肪酸 50g	126	75	150	19.5	81	29.5	164
柔魚油脂肪酸 50g	176	100	100	18.5	78	31	242

することができる。

椿油脂肪酸のメチルエステルを試料とした場合尿素附加法を数回繰り返すことにより高純度のオレイン酸メチルエステルを分離し得た。その結果を示すと第4表のようになる。

第 4 表

原料：椿油脂肪酸メチルエステル（沃素価 83.8）

(1) 100g

原料エステル	尿 素	メタ ノール	尿素附加物 中のエステル	非尿素附加物 中のエステル
1. (1) 100g	50g	20cc	(1)' 10g (沃素価 36)	(1)'' 88g
2. (1)' 88g	50g	50cc	(2)' 75g	(2)'' 20g
3. *(2)''' 60g (沃素価 92.5)	100g	100cc	(3)' 36g (沃素価 88.5)	(3)'' 19g (沃素価 102)

* (2)'''とは(2)'/75gを減圧下で精溜し、212~214°C/15mg Hgの部分を取分したものである。

第4表に示したように3'の部分は沃素価88.5であり、

沃素価より計算するとオレイン酸メチルエステルが97%の純度で含有されていることになる。

これらの実験結果より、尿素法を適当に利用すると天然油脂脂肪酸からかなりの純度で不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸を分離することが可能であることを認めた。

5. 総 括

1) 14種類の脂肪酸及び6種類の天然油脂脂肪酸について尿素附加法による分離精製の研究を行った。

2) 単一脂肪酸については、尿素附加物を生成する際の尿素と脂肪酸のモル比及び尿素附加物の収量は共に該脂肪酸に特有の値を示している。

3) 飽和脂肪酸系列では、尿素附加物生成の際の尿素と脂肪酸とのモル比と、脂肪酸の炭素数とは直線的関係を示し、そのモル比を m 、炭素数を n とすると

$$m = 0.66n + 2.4$$

という実験式が得られた。また飽和脂肪酸系では脂肪酸の融点が高いほど尿素附加物の収量が増大することを認めた。

4) 不飽和脂肪酸系列では、二重結合が孤立している場合よりも他の不飽和基（エチレン結合またはカーボニル結合）と共軛系を形成している場合の方が、尿素一脂肪酸のモル比及び尿素附加物の収量が増大する。

5) 立体異性体による差は大して認められないが、シス型に比しトランス型の方が幾分尿素一脂肪酸のモル比及び尿素附加物の収量が増大している。

6) 二成分系脂肪酸の尿素による分離を行ったところ、尿素一脂肪酸のモル比及び尿素附加物の収量に大きな差のある脂肪酸についてはその分離が効果的に行われ、80~90%の純度で脂肪酸を分離することができた。しかし尿素一脂肪酸モル比及び尿素附加物の収量にあまり差のない場合は分離度は良好でなく、その純度は60%程度に止まった。

7) 天然油脂脂肪酸については、その不飽和脂肪酸部分と飽和脂肪酸部分との分離はある程度有効に行うことができた。この尿素附加法を数回適当に組合せて行えば、単一脂肪酸をかなりの純度で分離することも可能である。

本研究は文部省科学研究費によつて行つた。なお試料の蒐集に当り種々御便宜を計つていただいた東京工業試験所土屋知太郎博士に謝意を表す。(1953.3.31)

文 献

- 1) Bengen, G. P., 12, 438 (1940)
- 2) Bengen, Experientia, 5, 200 (1949)
- 3) W. Schlenk Jr., Ann., 565, 204 (1949)
- 4) W. J. Zimmerschied, J. Am. Chem. Soc., 71, 2947 (1949); Ind. Eng. Chem., 42, 1300 (1950)
- 5) O. Redlich, J. Am. Chem. Soc., 72, 4153, 4161 (1950)
- 6) A. G. Smith, Ind. Eng. Chem., 43, 2125 (1951)
- 7) R. W. Schiessler, J. Am. Chem. Soc., 74, 1720 (1952)
- 8) H. Schlenk, J. Am. Chem. Soc., 72, 5001 (1950)
- 9) 浅原, 富田, 工化誌, 56, 287 (昭28)