c) A,Bは配合油のままの形で両者ともに牛脂主体ブレンド型, Cは製品(ショートニング)の形でヤシ油ナタネ油主体ブレンド型。

d) Distillation Products industries (DPI) 製品 Myverol No. 18-05.

5. 総 括

1. ショートニングの代表的性質の一つであるクリーミング性について研究を行った。

2. 市販のショートニング 11 種についてクリーミング価を測定した結果, 大体 200~350 であつて, バター, マーガリンよりはるかに優れていた。

3. 製品と原料油の間には 20~30% の差が認められた。

4. 製品は適当な温度においては熟成の効果著しくたとえ 30°C では 30% の数値の増加を見たが, 低温においてはほとんどその効果は認められなかつた。

5. 油脂の種類による相違について全水添型硬化油(牛脂はそのまま)の型で試験した結果ヤシをのぞく一般植物油(ここではナタネ, ワタミ, ダイズ油)は動物油脂(鯨油, 牛脂)よりも一般に良好な結果を与えた。

6. 水添の程度は実用範囲では良好で, またその範囲内では余り影響はないが, 軽度および高度の場合は悪く, ほとんど抱気性を認められなかつた。

7. 乳化剤としてのモノグリセリドの添加は明かな効果を示し, またその量を増すほど抱気性のみでなく持続性も増加した。

終りに本研究の発表を許可された日本油脂株式会社野崎常務に対し深謝の意を表する。

(昭和 29 年 11 月 29 日受理)

文 献

- 1) A.E. Bailey, R.H. McKinney, *Oil and Soap*, **18**, 120-122(1941).
- 2) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products", 2nd. Ed., p. 300~302(1951).
- 3) J.A. Dunn, J.R. White, *Cereal Chemistry*, **14**, 783~801(1937).
- 4) R.O. Feuge, A.E. Bailey, *Oil and Soap*, **21**, 78~84(1944).
- 5) M. B. Jacobs, "Synthetic Food Adjuncts", p. 253, Nostland Co., New York (1946).
- 6) A.E. Bailey, "Industrial Oil and Fat Products", 2nd Ed., p. 257(1951).

トール油に関する研究 (第3報)

本邦産トール油中の二, 三のテルペンについて

伊藤 舜介*・松本 太郎*

Tall Oils. III.

On Some Terpenes from the Japanese Tall Oil.

Shunsuke Ito and Taro Matsumoto

緒 言

木材中のテルペンはパルプ製造の際の蒸解操作によって分離し得る(硫酸塩法テレピン油 Sulfatertepentinöl)。そのテルペン成分は主として原材に由来しているが, 一部は化学変化¹⁾を受けていることも考えられる。

本邦の赤松材のテルペン成分あるいは蒸解操作を経たテルペン成分についての研究はほとんど発表されていない。著者らは本邦のトール油について研究し, 不ケン化物中に 0.7~7.9% 程度(試料 10 種)の揮発性テルペンが含まれていることがわかつたが, 今回とくにテルペンの留出を防いで生成された赤松のトール油を入手した

ので, これより揮発性テルペンを分離してその成分を研究した。

実験およびその結果

本研究に用いたトール油は京都府福知山付近産の赤松を原料として 165°C, 1 時間蒸解して生成された製紙工場のもので, これより不ケン化物をエーテル抽出し, 水蒸気蒸留して不ケン化物の 18.9% の揮発性油状物質を得た。その性状はつぎのごとくである。

d_4^{20} 0.8878, n_D^{20} 1.4723, $[\alpha]_D^{20} = +8$ (1.5%クロロホルム溶液), ケン化価 0

この油状物質 50 g をクライゼンフラスコにて分留すると表—1 のごとき結果を得る。

表—1 の留分 2 (20 g) はふたたび蒸留すると表—2 のごとき結果を得る。

α -ピネン: 表—2 の留分 2 はさらに精留して沸点 153°

* 日本大学工学部工業化学教室(東京都千代田区神田駿河台)

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Nihon University.

表—1

留分	留出温度 (°C)	収量(%)	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25}$
1	~150	1	—	—	—
2	150~160	41	0.8515	1.4621	-30
3	160~175	30	0.8584	1.4713	+15
4	175~240	16	0.9346	1.4829	+18
5	240~250	11	0.9369	1.5009	+31
残留物		1	—	—	—

表—2

留分	留出温度 (°C)	収量(%)	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25}$
1	~154	2	—	1.3972	—
2	154~158	85	0.8506	1.4631	-36
3	158~161	8	0.8593	1.4672	-20
残留物		5	—	—	—

~155°C の留分 (収量 50%, d_4^{20} 0.8533, n_D^{20} 1.4635, $[\alpha]_D^{20} = -47$) を得, これに金属ナトリウムを加えて減圧蒸留して沸点 46°~47°C/3 mm Hg の留分 (8 g) を得る。

この留分に亜硝酸エチル 5 g を加えて冷却下 (-10°C) に塩化水素を飽和させた 冷エチルアルコール溶液 15 cc を徐々に加えると針状結晶 3.1 g を得る (ニトロソクロリド)。この結晶の一部 (1.3 g) にベンジルアミンのエチルアルコール溶液を加えて湯浴上に加熱した後, 水を加えて冷却すると針状結晶 (0.9 g) を得る。これは石油エーテルで分別結晶を行うと融点 122°C の針状結晶 (10 mg) と融点 85°C の針状結晶 (0.5 g) を得, 融点 122°C の結晶は著者らがさきに黒松根油より得た純不活性 α -ピネンより製した不活性 α -ピネンニトロソベンジルアミン (融点 123°C) と混融しても融点降下しない。また融点 85°C の結晶は同様に赤松根油より得た純 l - α -ピネンより製した l - α -ピネンニトロソベンジルアミン (融点 84°C) と混融しても融点降下しない。

つぎに上記のニトロソクロリド (1.2 g) にピペリジン (3 g) をエチルアルコールの存在で反応させると微細な結晶 (0.8 g) を得る。これは石油エーテルで分別結晶を行うと融点 145°~146°C の針状結晶 (5 mg) と融点 120°C の結晶 (50 mg) を得る。前者は黒松根油よりの純不活性 α -ピネンニトロソピペリジン (融点 145°C) と, 後者は赤松根油よりの純 l - α -ピネンニトロソピペリジン (融点 117°C) と混融しても融点降下しない。

以上の結果不活性 α -ピネンおよび l - α -ピネンを確認したが不活性 α -ピネンニトロソクロリドはしばしば実験操作中に l - α -ピネンより生成される²⁾ のでその存在はなお検討を要する。

カンフェン: 表—2 の留分 2 を精留して沸点 153°~

155°C 留分をのぞいた残留物に表—2 の留分 3 を合せて蒸留すると沸点 159°~162°C の留分 (1.5 g, d_4^{20} 0.8593, n_D^{20} 1.4652, $[\alpha]_D^{25} = -20$) を得る。これはカンフェン臭を有するので酢酸 (3.8 g) および 50% 硫酸 (0.5 g) を加えて 50°~60°C で 3 時間攪拌して反応させ, その生成物を水酸化カリウム-エチルアルコールでケン化して水蒸気蒸留して留出物を捕集する。これを石油エーテルで再結晶を行うと融点 (封管中) 208°~209°C の板状結晶 (60 mg) を得るが, これは純カンフェン (融点 48°~49°C) より作られたイソボルネオール (封管中の融点 212°C) と混融しても融点降下しない。またこのもののフェニルウレタンは融点 137°~138°C を示す。

β -ピネン: 表—1 の留分 3 はさらに分留してつぎのごとき結果を得た (表—3)。

表—3

留分	留出温度 (°C)	収量(%)	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25}$
1	~161	3	0.8559	1.4663	-19
2	161~168	87	0.8586	1.4700	+16
3	168~178	9	0.8613	1.4737	+16
残留物		1	—	—	—

この留分 2 はふたたび分留して沸点 163°~165°C の留分 (収量 55%, d_4^{20} 0.8645, n_D^{20} 1.4733, $[\alpha]_D^{20} = +5$) を得, これに金属ナトリウムを加えて減圧蒸留して精製し, 留出物 (9 g) を過マンガン酸カリウム (25 g) と水酸化カリウム (5 g) の水溶液 (300 cc) で 30 分攪拌して酸化した後, 未反応物を水蒸気蒸留してのぞき, 残液を濃縮して析出する結晶と母液とを分ける。結晶は石油エーテルにとかし酸で分解して再結晶すると融点 125°~126°C の針状結晶 (0.3 g) を得る。これはノピン酸の融点 (文献値³⁾ 融点 126°~128°C) に一致する。またこの結晶は酢酸と過酸化鉛で酸化してそのセミカルバゾンを作る と融点 186°~187°C の微細な結晶が得られる。また母液よりは融点 70°C の柱状結晶数 mg が得られピノンの融点 (文献値³⁾ 融点 68°~69°C) に一致している。以上の結果 β -ピネンと混在する α -ピネンの存在が認められる。

p -サイメン: 表—3 の留分 2 を精留して沸点 163°~165°C の留分をのぞいた残留物および表—2 の留分 2 を精留して沸点 153°~155°C の留分をのぞいた残留物に表—2 の留分 3 を合せて蒸留して沸点 159°~162°C の留分をのぞいた残留物を合せて蒸留し, 沸点 173°~175°C の留分 (5.3 g) を得た。この留分は p -サイメン臭が強いので 2% 過マンガン酸カリウム溶液で処理して, その一部 (3 g) に硫酸 (10 g) を加え湯浴上で加熱して p -サイメン臭がなくなればこれを水中にそそぎ炭酸バリウムで中和し, 析出する結晶を除去して母液を濃縮すると板状結

晶 (1.53 g) を得る。これは 105°C で乾燥すると 8.87% ($(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ の理論結晶水含量 8.75%) の重量減少をなし、Ba は 24.31% ($(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ の理論 Ba 含量 24.33%) である。またこの留分 (2 g) を過マンガン酸カリウム溶液 (12 g/350 cc) で 6 時間還流加熱して後、未反応物を水蒸気蒸留除去して残留物を湯浴上で蒸発乾固してエチルアルコールで処理し希硫酸で分解して 70% エチルアルコールで再結晶すると融点 156.5°C の柱状結晶 (50 mg) を得る。これは純 *p*-サイメンより得られた *p*-オキシイソプロピル安息香酸 (融点 155°C) と混融しても融点降下しない。

リモネン：表—3 の留分 3 (1.2 g) を酢酸 (5 cc) に溶解し冷却下に冷臭素を滴下し反応生成物を酢酸エチルにて再結晶を行うと融点 123°C の板状結晶数 mg および 103°~104.5°C の板状結晶 (20 mg) を得る。後者は純リモネンより作られた臭化物 (融点 104°~105°C) と混融しても融点降下しない。前者はジベンテンと認められる。

α -テルピネオール：表—1 の留分 4 はさらに減圧蒸留して 4 留分に分けた。その性状はつぎのごとくである。

表—4

留分	留出温度 (°C/5mmHg)	収量 (%)	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$
1	~55	2	—	1.4779	—
2	55~85	5	0.9286	1.4792	—
3	85~90	80	0.9356	1.4821	+17
4	90~95	10	0.9362	1.4873	+17
残留物		3	—	—	—

この留分 3 および 4 (2 g) をさきの α -ピネンの場合と同様の操作によつてニトロロピペリジンを作ると融点 157°~158°C の微細な結晶 (数 mg), および融点 154°C の結晶 (10 mg) を得る。前者は不活性テルピネオールニトロピペリジンの融点 (文献値⁴⁾ 融点 159°~160°C) に、後者は活性のもの融点 (文献値⁴⁾ 融点 151°~152°C) にほぼ一致する。また留分 3 および 4 (2 g) は希過マンガン酸カリウム溶液 (3%) で酸化すると融点 120°~121.5°C の微細な結晶 (0.1 g) が得られる。これは 1,2,8-トリオキシテルペンの融点 (文献値⁴⁾ 融点 121°~122°C) に一致する。

ロンギフォーレン：表—1 の留分 5 をさらに減圧蒸留してつぎの 3 留分に分けた。

表—5

留分	留出温度 (°C/6mmHg)	収量 (%)	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1	~95	6	—	1.4993	—
2	95~105	82	0.9353	1.5031	+36
3	105~110	7	0.9381	1.5036	+40
残留物	—	5	0.9387	1.5040	—

留分 2 はロンギフォーレンの性状に一致しているの
で、これに金属ナトリウムを加えて減圧蒸留して精製し、その一部 (2 g) をエーテル溶液で強冷下に臭化水素を飽和させて後エーテルを追つて生成物を酢酸エチルアルコールで再結晶すると融点 68°~70°C の微細な結晶 (0.2 g) を得る。これはロンギフォーレンヒドロプロミドの融点 (文献値⁵⁾ 融点 69°~70°C) に一致する。また精製した留分の一部 (2 g) をエーテル溶液で強冷下に塩化水素を作用させて生じた生成物はエチルアルコールよりの再結晶で融点 58°~60°C の微細な結晶 (0.11 g) であり、これはロンギフォーレンヒドロクロリドの融点 (文献値⁵⁾ 融点 59°~60°C) に一致する。

総 括

赤松材のクラフト蒸解操作を受けたテルペンをそのトール油から水蒸気蒸留して分離したものについて、沸点 153°~155°C の留分から α -ピネンを認め、これがテルペン成分の大半 (約 40%) を占めており、また他の成分として沸点 163°~165°C の留分から β -ピネン (約 8%) を、沸点 158°~161°C の留分からカンフェン (約 5%) を、沸点 168°~178°C の留分からリモネン (約 3%) を、沸点 173°~175°C の留分から *p*-サイメン (約 10%) を、沸点 85°~95°C/5 mm Hg の留分から α -テルピネオール (約 15%) を、および沸点 95°~105°C/6 mm Hg の留分からロンギフォーレン (約 8%) を認めた。

(昭和 29 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1) たとえば α -ピネン、ジベンテンは S, SO₂ の存在で *p*-サイメンに変わる. O. Routala, A. Pohjola, *Chem. Abst.*, **28**, 4227(1934).
- 2) E.V. Lynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 361(1919).
- 3) O. Wallach, *Ann.*, **356**, 228(1907).
- 4) O. Wallach, *Ann.*, **277**, 120(1893), **360**, 90(1908).
- 5) J.L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, **117**, 570(1920).