Fig.-4 Composition of total components in crude rice bran oils.

全成分の組成を求め、これを Fig.-4 にまとめた。図中の酸性物質とは、2・3 に示した陰イオン交換樹脂に吸着

した物質をいい、アセトン不溶物はロウ分、ガム質などである。

Fig.-4 において、陰イオン交換樹脂に吸着した、いわゆる酸性物質は、油脂（アセトン不溶物を除いた）の酸価約 20 以上からほぼ直線的に上昇し、樹脂吸着量が A.V./2 の値に近似しているが、酸価 20 以前の、たとえば 7.5 の場合では、A.V./2 の値よりも、さらに 5%（油量に対して）も多い吸着量を示した。このうち、フェルラ酸エステルに起因するものは少なく、大部分が不明の物質であった。

（昭和 38 年 8 月 21 日、日本化学会、日本分析化学会北海道支部における講演の一部）

（昭和 42 年 1 月 9 日受理）

文 献

- 1) P. Desnuelle *et al.*, *Rev. Fr. Corps Gras*, **4**, 203 (1957); 津田, “モノグリセリド”, p. 117 (1955), 槇書店, 東京
- 2) 日本油脂化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 304 (1958), 丸善, 東京
- 3) 日本油脂化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 353 (1958), 丸善, 東京
- 4) G.Y. Brokaw *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 194 (1955)
- 5) Sune Bergström, Bengt Borgström “Progress in the chemistry of fats and other lipids” vol. 3, p. 357 (1955), Pergamon Press, London and New York
- 6) P. Quinlin, H.J. Weiser Jr., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 325 (1958)

クロルヒドリンステアレート 合成法の比較とその赤外線吸収スペクトル

和 泉 学・喜 多 正 義

工業技術院名古屋工業技術試験所（名古屋市北区平手町 1 丁目）

Chlorohydrin Stearate

Comparison of the Two Synthesizing Methods and the Infrared Spectra of the Related Compounds

Gaku IZUMI and Masayoshi KITA

Government Industrial Research Institute, Nagoya (Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya)

The two methods of synthesizing chlorohydrin stearate were compared and consequently it was revealed that the one step method using benzyltrimethylammonium chloride as the catalyst for the reaction between epichlorohydrin and stearic acid was superior to the two steps method, that is, the reaction of epichlorohydrin with sodium stearate followed by the reaction of hydrogen chloride. The spectra of the related compounds were also explained.

本報を「脂肪酸誘導体およびその利用（第 7 報）」とする。

1 実 験

1.1 合成用および分析用試薬

1.1.1 エピクロルヒドリン 特級エピクロルヒドリンを生石灰と煮沸して脱水し、蒸留して bp 116.2~116.4°C の留分を使用した。

1.1.2 ステアリン酸 市販の精留品。ガスクロマトグラフィーの結果、純度 97.0% で残部はパルミチン酸。

1.1.3 ステアリン酸ナトリウム Kester らの方法¹⁾ に準じて、ステアリン酸をアセトン溶液として、激しくかきまぜながら、5 N-水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出塩をアセトンで洗浄精製し、減圧乾燥し粉末状として得た。

1.1.4 シリカゲル 220 mesh の液体クロマトグラフ用市販品。2 mmHg, 160°C で脱水して使用。

1.1.5 ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 市販 GR 品。

1.1.6 塩酸エーテル溶液 特級塩酸に特級硫酸を滴下し、発生した塩酸ガスを硫酸洗浄乾燥し、無水ボウ硝で脱水したエーテル中に導入溶解して所定濃度に調製。

1.1.7 カリウス法試薬 硝酸銀、発煙硝酸および硝酸は特級品。硝酸銀は粉末にして使用。

1.2 分 析 法

1.2.1 ガスクロマトグラフィー 装置は島津コタキ GU-12 型。カラム充填剤はコハク酸ジエチレングリコールポリエステルを合成し、これを 40~60 mesh のダイアソリド M (日本クロマト工業株式会社製) に 30% 添加したもの。カラムは直径 4 mm, 長さ 1.25 m。カラム温度 220°C。キャリアーガスはヘリウム。熱伝導度セル, 電流 80 mA。

1.2.2 赤外線吸収スペクトル 装置は Perkin Elmer 社 21 型。食塩プリズムを使用。

1.2.3 分子量 装置は溶媒と溶液の蒸気圧差を利用した Mechrolab 社 301 A 型オスモメーター。溶媒はクロロホルム。

1.2.4 塩素量 カリウス法で測定。

1.2.5 オキシラン型酸素量 Sigia らの方法²⁾ に従い、計算量の試料を 0.2 N-塩酸エーテル溶液に溶解し、室温で 3 hr 放置したのち、未反応の塩酸を 0.1 N-アルコールカリ液で中和滴定し、反応したオキシラン型酸素を算出した。

1.2.6 中和価, 酸価, ケン化価 常法に従った。

1.3 合 成 法

クロルヒドリンステアレート³⁾の合成は、グリシジルステアレート⁴⁾を合成して、これを開裂して目的物とする方法と、直接一挙に目的物を得る方法を検討した。

1.3.1 グリシジルステアレートの開裂による方法 ステアリン酸ナトリウムにエピクロルヒドリンを反応さ

せてグリシジルステアレートを得¹⁾、そのエポキシ環を塩酸で開裂²⁾して目的物を得た。すなわち、塩化カルシウム脱湿管付き還流冷却器、温度計および気密カキマゼ機を取り付けた 500 ml の四ツ口フラスコに、JIS 標準網フルイ 420 μ を通した脱湿ステアリン酸ナトリウム粉末 66 g (0.215 mol) と脱水シリカゲル粉末 48 g を入れ、よくかきまぜてから、2 mmHg の減圧下、156 $\pm$ 1°C の油浴で 16 hr 加熱した。つぎに、油浴温度を 110°C に下げ、乾燥空気を入れて大気圧にもどし、脱水エピクロルヒドリン 199 g (2.15 mol) を加え、よくかきまぜながら 5 hr 反応させた。ロータリエバポレーターで未反応のエピクロルヒドリンを減圧除去したのち、エーテルを加えてよく練ってこし分け、これを 4 回繰り返して、抽出液からエーテルを除いてグリシジルエステル 39.6 g を得た。この 39 g を乾燥エーテルに溶かし、かきまぜながら、そのオキシラン含量に対し当量よりやや過剰の 0.2 N-塩酸乾燥エーテル溶液を少量ずつ添加し、室温で 3 hr 放置してオキシランを開裂させた。反応物をエーテルに溶解し、水洗して過剰の塩酸を除いたのち、エーテルをエバポレーターで減圧除去して白色パラフィン状のクロルヒドリンステアレート 42 g を得た。

1.3.2 直接合成法 Maeker ら⁴⁾は、触媒を使用し、エピクロルヒドリンとステアリン酸とを反応させ、グリシジルステアレート⁴⁾を合成した際、副反応物としてクロルヒドリンステアレート³⁾と考えられる化合物を得た。著者らはこの場合の副反応を主とする反応条件を用いて目的物を得た。すなわち、塩化カルシウム脱湿管付き還流冷却器、温度計および気密カキマゼ機を取り付けた 3 l のセパラブル三ツ口フラスコに、ステアリン酸 350 g (1.23 mol) とエピクロルヒドリン 910 g (9.84 mol) を入れ、60°C でかきまぜながら ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 4.93 g (0.0265 mol) を触媒として添加し、5 hr 反応させた。つぎに、過剰のエピクロルヒドリンをエバポレーターで減圧除去して残留物を得、これをエーテルに溶解し水洗して触媒を除去し、反応物 453 g を得た。この 452 g を乾燥エーテルに溶かし、残存するオキシランの約 100% 過剰の 0.2 N-乾燥エーテル塩酸溶液を加え、3 hr 放置してオキシランを開裂した。つぎに、0.5 N-アルコールカリ液で過剰の遊離の酸を中和し、水洗してカリウム塩などを除去した。エバポレーターでエーテルを減圧除去して白色パラフィン状のクロルヒドリンステアレート 453 g を得た。

1.4 反応生成物の性状

グリシジルステアレート⁴⁾を開裂する方法および直接法によって合成したクロルヒドリンステアレート³⁾の性状は Table-1 のとおりである。

Table-1 から明らかなように、グリシジルステアレートを開裂する方法では、生成物は収率と塩素含有率が

Table-1 Properties of the reaction products.

	Method of cleaving glycidil stearate	Direct method	Calculated value of glycidil stearate
Melting point (°C)	45.2~46.5	40.7~42.0	—
Acid value	3.47	1.15	0
Molecular weight	398.4	352.1	377.0
Chlor content (%)	6.58	8.67	9.40
Yield (%)	57.9	97.8	—

低く、また、直接法に比べて酸価が大きく、遊離の脂肪酸が少量存在することを示している。また、分子量は計算値よりも大きく、重縮合などが起こっていることを示している。これらの結果は、加熱が高温度で長時間にわたったことや、反応系が不均一であることなどに基づくものと思われる。これに対して直接法で得た生成物は、分子量がやや低く出た以外は、収率、塩素含有率などの点で前者より計算値に近い値を与えた。

1.5 試薬および反応生成物の赤外線吸収スペクトル

1.5.1 エピクロルヒドリンおよびクロルヒドリンの赤外線吸収スペクトル 液膜法によるエピクロルヒドリンのスペクトルにはエポキシ環³⁾に基因するものとして、3.23, 7.90, 11.75, 11.97 μ の吸収が認められた。エピクロルヒドリンを塩酸処理し精留して得たクロルヒドリンには、これらの吸収が消え、会合水酸基⁷⁾に基因する 3.0 μ の吸収、第二級水酸基の ν CO に基因する 9.66 μ の吸収などが新しく現われている。

1.5.2 グリシジルステアレートおよびクロルヒドリンステアレートの赤外線吸収スペクトル グリシジルエステル⁴⁾は、エピクロルヒドリン 74 g (0.8 mol)、ステアリン酸 28.5 g (0.1 mol)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 0.5 g (0.0027 mol) を 300 ml のセパラブルフラスコにとり、117°C で 5 hr 加熱し、未反応のエピクロルヒドリンを減圧留去し、エーテル抽出、水洗して得た。収量 35.2 g。オキシラン型酸素 3.8% で計算値の 80.9%。合成グリシジルエステルのヌジョール法によるスペクトルには、7.4 μ から 8.5 μ にわたり、 δ CH₂ の 9 個の吸収⁵⁾があつてオクタデシル基の存在を示し、またエポキシ環による 11 μ 吸収帯には 11.07, 11.69 μ の吸収、12 μ 吸収帯には 13.21 μ の吸収が認められた。直接法によって得たクロルヒドリンステアレートのヌジョール法によるスペクトル (Fig.-1) には、

Fig.-1 Infrared absorption spectrum of chlorohydrin stearate (Nujol).

δ CH₂ の 9 個の吸収が存在するが、エポキシ環の吸収は消え、3.0 μ に会合水酸基⁷⁾の吸収、5.72 μ に鋭いエステルの ν CO の吸収が認められた。C-Cl の吸収は断定しにくい。

2 ま と め

エピクロルヒドリンを使用する二様のクロルヒドリンステアレート合成法を検討して、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを触媒とし、エピクロルヒドリンとステアリン酸を反応させる方法がすぐれていることを確かめ、この方法によって合成した反応物の赤外線吸収スペクトルについて述べた (1965 年 4 月 2 日、日本化学会第 18 年会で発表)。

(昭和 42 年 1 月 30 日受理)

文 献

- 1) E.B. Kester, C.J. Gaiser, M.E. Lazar, *J. Org. Chem.*, **8**, 550 (1943)
- 2) S. Siggia, 桑田訳 “官能基による有機定量分析” p. 155 (1957), 丸善, 東京
- 3) D. Swern, T.W. Findley, G.N. Billen, J.T. Scanlan, *Anal. Chem.*, **19**, 414 (1947)
- 4) G. Maeker, J.F. Carmichael, W.S. Port, *J. Org. Chem.*, **26**, 2681 (1961)
- 5) 中西 “赤外線吸収スペクトル, 定性と演習” p.42 (1962), 南江堂, 東京
- 6) 中西 “赤外線吸収スペクトル, 定性と演習” p.98 (1962), 南江堂, 東京
- 7) 中西 “赤外線吸収スペクトル, 定性と演習” p.36 (1962), 南江堂, 東京
- 8) 中西 “赤外線吸収スペクトル, 定性と演習” p.49 (1962), 南江堂, 東京