Fig.-7.2 X-ray diffraction and DTA of potassium C at cooling.

えなかったが低温領域の温度制御についても将来の問題がある。

本報は、昭和43年10月17日、第5回X線工業分析討論会（名古屋）で報告した。

(昭和44年1月29日受理)

文 献

- 1) C.W. Hoerr, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 539 (1960)
- 2) 日本化学会編 “化学便覧”, p. 706 (昭33) 丸善, 東京
- 3) 長谷, 清山, 工化, **67**, 2010 (1964)
- 4) D. Chapman, *Chem. Rev.*, **62**, 433 (1962)
- 5) 後藤, 浅田, 油化学, **16**, 402 (1967)
- 6) G.H. Charbonnet, W.S. Singleton., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 140 (1947)
- 7) T.R. Lomer, *Acta, Cryst.*, **5**, 11, (1952)

ヌカ油中のフェルラ酸エステルの研究 (第4報)

フェルラ酸エステルの混融試験および熱に対する挙動

遠藤富夫・上野紀一郎・三栖 牧・稲葉弥之助

中瀆製薬工業株式会社（東京都中央区日本橋本町 3-5）

Studies on the Ferulates Contained in Rice Bran Oil. IV.

Isothermals of Artificial Mixtures and Their Chemical Changes During Heating

Tomio ENDŌ, Kiichirō UENO, Osamu MISU and Yanosuke INABA

Nakataki Pharm. Industry Co., Inc. (3-5, Nihonbashi-hon-chō, Chūō-ku, Tokyo)

Melting points of mixed samples of steryl (campesterol and β -sitosterol) ferulates, 46 : 54(wt%), cycloartenyl, 24-methylene cycloartanyl ferulates were studied. A mixture of cycloartenyl and steryl ferulates, 52 : 48 (wt%) showed a minimum of melting point as the eutectic type. Also, a minimum melting point as the eutectic type was observed at a mixture of 24-methylene-cycloartanyl and steryl ferulates, 25 : 75 (wt%). The isothermals were made from the melting points of the mixtures of steryl, cycloartenyl and 24-methylene-cycloartanyl ferulates.

The heat stability of the mixture of four kinds of ferulate was investigated. Four samples of the mixture were heated for 8 hours at 120, 195 and 240°C and for five minutes at 350°C, respectively. The heated samples were analysed by thin-layer chromatography and ultraviolet absorption spectra. Unchanged ferulates in heated samples were separated and saponified. The unsaponifiable matters of unchanged ferulates were analysed by gas chromatography to estimate the compositions of the unchanged ferulates. The order of heat stabilities of the ferulates was considered as follows: campesteryl ferulate > β -sitosteryl ferulate > cycloartenyl ferulate > 24-methylene-cycloartenyl ferulate.

1 緒 言

スカ油より抽出されたフェルラ酸エステルは、その処理法(カラムクロマト, アルカリ抽出, 有機溶剤再結晶など)により種々の融点を示した。これらのフェルラ酸エステルをケン化分解して、その中性部をガスクロマトグラフィー (GLC) により分析すると、先に著者ら¹⁾によって示されたとおり3種のステリン(カンペステリン, スチグマステリン, β -シトステリン) および4種のトリテルペン(シクロアルタノール, シクロアルテノール, 24-メチレンシクロアルタノール, シクロプラノール⁴⁾)の混合物であることより、それらのフェルラ酸エステルの混合割合によって種々の融点を示すことを知った。

本報では、これらフェルラ酸エステルの中のステリンフェルラ酸エステル(カンペステリン 46.1% と β -シトステリン 53.9% の混合フェルラ酸エステル) シクロアルテノールフェルラ酸エステル, 24-メチレンシクロアルタノールフェルラ酸エステルを高純度に分離²⁾, 各成分を種々に定めた一定割合で混合し, 2成分系, 3成分系をつくり, それぞれの融解始め点(シンター現象点), 融解点(メニスカス形成点), 透明化点の3点を観察し, 検討し, それぞれ形成等温曲線を作成した。

つぎに加熱に対するフェルラ酸エステルの挙動を検討した。その分解生成物が引続いて分解することを認めたが分解物の検討は試みなかった。

2 実 験

2.1 混融試験

試料: 先に分離したフェルラ酸エステル³⁾と同一試料, ステリンフェルラ酸エステル(カンペステリン 46.1% および β -シトステリン 53.9% の混合フェルラ酸エステル) mp 146~150°C, 315 m μ $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 375 (A と記す), シクロアルテノールフェルラ酸エステル mp 154~156°C, 315 m μ $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 363.3 (B), 24-メチレンシクロアルタノールフェルラ酸エステル mp 190~192°C, 315 m μ $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 342.5 (C)。紫外線吸収スペクトルは *n*-ヘプタン溶液で測定した。

測定器具: 融点測定器, ヤマトモデル MP-1, 温度計は 0.5°C 刻目 90~220°C と棒状 1°C 刻目 0~360°C を使い, シリコンオイルは信越化学 KF-54 を使用した。

実験方法: 温度上昇法(第7改正日本薬局方)。各試料一定量をヒョウ量混合し, エーテルに完全に溶解し, エーテルを完全留去後, 乳パチで微粉にして, 真空乾燥器で 70°C, 6 hr 乾燥し, 毛細ガラス管に詰めて測定した。*K*: 融解し始める点(シンター現象点), *L*: 融解点(メニスカス形成点), *M*: 融点(光を通過させて散乱現象を生じない点)の3段階の温度を測定した。

注) 融点測定温浴の温度上昇速度 1°C/min (100°C 以上) である。

Fig.-1 はAとBの混合物の *K*・*L*・*M* 現象点を, Fig.-2 はAとCの混合物の *K*・*L*・*M* 現象点を, そして Fig.-3 はBとCの混合物の *K*・*L*・*M* 現象点を表わした。

Fig.-4 は3成分 A, B, C の混合比による融解始め(シンター現象点)の等温曲線である。

Fig.-5 は3成分 A, B, C の混合比による融解点(メニスカス形成点)の等温曲線である。

Fig.-1

Fig.-2

Fig.-3

Fig.-4

Fig.-5

Fig.-6 は 3 成分の A, B, C 混合比による融点 (透明化点) の等温曲線である。

2.2 加熱に対する挙動

ヌカ油よりアルカリ油サイを抽出して作ったピッチリよりアルカリ-メタノールで処理し、フェルラ酸エステ

Fig.-6

ルを得た。フェルラ酸エステルのみであることを TLC で確認した。そのステリン成分は GLC によれば、カンペステリン+スチグマステリン 19.16%, β -シトステリン+シクロアルタノール 14.69%, シクロアルタノール 30.50%, 24-メチレンシクロアルタノール 32.86%, シクロプラノール 2.79% であった。同フェルラ酸エステル 1 g を試験管に入れ、外側をシリコンオイルで加熱し、試料の温度上昇とシリコンオイルの温度上昇を比較検討した。その結果 120°C 付近に温度変化がみられたので、この変化を検討するために 2.1 で用いた試料のステリンフェルラ酸エステル (A), シクロアルタノールフェルラ酸エステル (B) および 24-メチレンシクロアルタノールフェルラ酸エステル (C) の混合物 (1: 1: 1) (wt 比) を、エーテルに溶解後、エーテルを完全に留去し、真空乾燥器で 70°C, 6 hr 乾燥し、乳バチで微粉末にしたものをさらに乾燥して試料とし、前記の方法で温度調節計を用いて、120 $\pm$ 5, 195 $\pm$ 5°C, 240 $\pm$ 5 の温度に保持し、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 hr 加熱し、それぞれの試料のエタノール溶液について 322 m μ の吸光係数を求めた。その結果を Fig.-7 に示した。なお、加熱前の試料は空气中で 110°C 付近で融解した。加熱によりフェルラ酸エステルのエステルが分解されることが推定されたので、上記混合試料を 120, 195, 240°C (試料の温度) で 8 hr 加熱保持し、また 350°C 5 min のもののそれぞれの分解状態を TLC で検討した (Fig.-8)。また、それぞれ上記の加熱後の試料をエーテルに溶解し、5% カセイカリ-水を添加して、充分にかきまぜて、アルカリ性水溶液とエーテル溶液に分別し、アルカリ性水溶液を塩酸酸性にして未分解フェルラ酸エステルをエーテルで抽出し、充分水洗後無水硫酸ナトリウムでエーテル層を脱水し、エーテル留去後、真空乾燥後ヒョウ量して未分解フェルラ酸エステルの全重量を知り、つぎにこのフェルラ酸エステルをケン化して、その中性部を GLC で分析し、未分解フェルラ酸エステルの重量と対応させて各フェルラ酸エステルの未分解部を算出し、その算出値と原料混合フェルラ酸エステルの不ケン化物の GLC から求めた各アルコール成分の組成より、各フ

Fig.-7

Fig.-8

Fig.-9

エルラ酸エステルの分解率を算出し、各フェルラ酸エステルの分解状況を検討した (Fig.-9)。

フェルラ酸エステルはエステル分解後、さらに分解されるように観察されたが、その検討はしなかった。Fig.-8 からステリンフェルラ酸エステルはトリテルペンフェルラ酸エステルより熱分解速度が大きいことが認められた。

3 考 察

3.1 混融試験

ヌカ油から分離したフェルラ酸エステルは、カラムクロマトグラフィーなどによる精製法では、混合物が得ら

れ、種々の融点を示す。したがって、融点による同定は困難であると考えられる。とくにステリンフェルラ酸エステルの混入が融点を大きく左右する。またトリテルペンフェルラ酸エステル同志はいかなる混合割合でも低い方の融点以下の降下を示さず、融点幅もステリンフェルラ酸エステルの混入のときのように大きくはならない。

2成分系：AとBおよびAとCのK現象をみると、Aが20~80%混合している場合、ほとんど変化せず、ほぼ一定温度であった。L・M現象においてはAとBおよびAとCはL・M現象を生ずる低い方の現象点より低い温度を示しているが、BとCの場合は同現象点はそれぞれの現象点より低い温度を示さなかった。つぎにL→M現象までの温度幅をみるとA:B (20:80 および 80:20) のときの温度幅は36°Cで最大を示し、A:C (20:80) のときの幅は54°Cであった。

BとCではいかなる混合割合でも幅は10°C以内であった。

3成分系：L現象ではAが10%以上の割合で混合されるとシンター現象点は極端に低下する。2成分BとCの場合はいかなる混合比でもL→M現象の温度幅は10°C以内であったが、Aが混合されると種々の温度幅が生じた。

ヌカ中に含有されるフェルラ酸エステルの含有量はその産地、種類によって異なっている³⁾。またそれぞれの各フェルラ酸エステルの含有比率も異なっている。したがって通常の方法によって抽出されたフェルラ酸エステルは当然種々の融点を示すものと考えられる。それらのことを考慮するとフェルラ酸エステルの純度を融点のみから決定することは困難であるようにみえる。とくにトリテルペンフェルラ酸の場合にその必要を認める。また抽出フェルラ酸エステルの融点と各フェルラ酸の成分比との関係はかなりのバラツキを生じ、確認はできなかった。

3.2 加熱による変化

空气中でフェルラ酸エステル混合物を加熱するとステリンフェルラ酸エステルは120°Cで分解しはじめ、トリテルペンフェルラ酸エステルは240°C以上で分解し始めることを認めた。さらに、未分解フェルラ酸エステルの中性部のGLCの結果から、空气中で熱に対するフェルラ酸エステル混合物の分解速度はカンペステリンフェルラ酸エステル>β-シトステリンフェルラ酸エステル>シクロアルテノールフェルラ酸エステル>24-メ

チレンシクロアルタノールフェルラ酸エステルの順であろうと推定される。ヌカ油中から抽出されたフェルラ酸エステルは、その混晶状態や固溶性などから明確な熱分解温度を決定することは困難であった。なお、熱分解におけるスチグマ、シクロアルタノール、シクロプラノールの各フェルレートは定量が困難であったため、除外して検討した。

終わりに本研究に終始御懇切な御指導、御べんたつをいただいた当社常務、三原重俊研究部長に深く感謝致します。

本研究は昭和 43 年 10 月、東京における油化学研究発表会において発表された。(昭和 43 年 12 月 13 日受理)

文 献

- 1) 遠藤, 上野, 稲葉, 油化学, **17**, 344 (1968)
- 2) 遠藤, 三栖, 稲葉, 油化学, **18**, 63 (1969)
- 3) 土屋, 金子, 大久保, 東工試報, **52**, 1 (1957)
- 4) 遠藤, 三栖, 稲葉, 油化学, **18**, 345 (1969)

ライネッケ塩による陽イオン界面活性剤の同定

宮 岸 重 好・西 田 守 衛

金沢大学工学部工業化学科 (金沢市小立野 2)

Identification of Cationic Surfactants with Reineckates

Shigeyoshi MIYAGISHI and Morie NISHIDA

Department of Industrial Chemistry Faculty of Technology, Kanazawa University
(Kodatsuno-2, Kanazawa-shi)

As cationic surfactants are readily precipitated into reineckates, identification of 27 cationic surfactants of various types and different chain lengths were attempted with the methods of infrared spectroscopy and paper chromatography.

Surfactant reineckates were prepared as follows; 1% aqueous ammonium reineckate solution was added into 2% aqueous (or ethanol) solution of surfactants.

Infrared spectra were obtained by potassium bromide disc technique, and the solvent system in paper chromatography was methanol: water: 35% hydrochloric acid (12: 12: 1).

Surfactants used for the present experiment were separated into the following three groups; group A: amines and quaternary ammonium salts, group B: surfactants of pyridine ring, and group C: amphoteric surfactants, which have characteristic infrared absorption bands.

Each group could be differentiated and surfactants in three groups could be identified by infrared technique.

Both the absorption bands of surfactants ($700\sim 1,800\text{ cm}^{-1}$) and those of reinecke ion ($3,000\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$) in infrared spectra of surfactant reineckates could be used in the identification of surfactants.

Alkyl chain lengths could be differentiated with paper chromatography, but in this case, surfactant reineckates were treated with silver nitrate. R_f values of C_{12} , C_{14} , C_{16} and C_{18} except for primary amines were $0.68\sim 0.78$, $0.39\sim 0.50$, $0.17\sim 0.21$ and $0.00\sim 0.06$, respectively.

1 緒 言

陽イオン界面活性剤の分析方法には、滴定法^{1), 2)}, 吸光光度法^{3), 4)}, 各種のクロマトグラフ法^{5)~7)}など多くの研究があり、著者ら^{8), 9)}もアンモニウムライネッケ塩を用いて、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤およびそれらの混合物の定量を行ない、よい結果を得ている。し

かし、これらの分析方法は、クロマトグラフ法を除いては、タイプやアルキル鎖長の異なる界面活性剤の判別には適していない。一方、赤外線吸収スペクトル (IR) を用いる分析方法も界面活性剤の分野にかなり利用され、Jenkins ら¹⁰⁾は陰イオン界面活性剤、とくにスルホン酸塩や硫酸塩の分析に、Ogden ら¹¹⁾は洗剤や廃水中のソフト型およびハード型アルキルベンゼンスルホン酸塩の