テルペニル基を含有する界面活性剤に関する研究 (第6報)

数種のテルペン炭化水素とポリエチレングリコール類 からポリエチレングリコールモノテルペニルエーテル の直接合成とそれらの界面活性

松原義治・木村順一・浦田次郎・野口雅義・吉田幸弘

近畿大学理工学部応用化学科 (東大阪市小若江 3-4-1)

Studies on Surfactants Containing Terpenyl Group. VI.

Synthesis and Their Surface Activities of Polyethylene Glycol Monoterpenyl Ethers from Various Terpene Hydrocarbons and Polyethylene Glycols

Yoshiharu MATSUBARA, Junichi KIMURA, Jirō URATA,

Masayoshi NOGUCHI and Yukihiro YOSHIDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University
(3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi)

Diethylene glycol monoterpenyl ethers (containing terpenyl group: isobornyl [11], *n*-bornyl [16], 1- β -fenchyl [18], α -terpinyl [23] and β -terpinyl [28]), triethylene glycol monoterpenyl ethers (containing terpenyl group: isobornyl [12], *n*-bornyl [17] 1- β -fenchyl [19] and α -terpinyl [24]) and polyethylene glycol monoterpenyl ethers (containing terpenyl group: isobornyl [13], [14], [15], 1- β -fenchyl [20], [21], [22] and α -terpinyl [25], [26], [27]) were prepared by the reaction of various terpene hydrocarbons such as camphene [1], tricyclene [2], 2-pinene [3], 2(10)-pinene [4] and 1,8-*p*-menthadiene [5] with diethylene glycol [6], triethylene glycol [7] and polyethylene glycol (MW=200 [8], 400 [9], 600 [10]) in the presence of cation exchange resin at $50^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$. These structures were confirmed by physical constants, IR and NMR. Surface activities such as surface tension, foaming property, penetrating power solubilizing power and emulsifying power of these nonionic surfactants were investigated.

As a result, triethylene glycol monoisobornyl ether [12], di- and triethylene glycol mono- α -terpinyl ether [23] and [24] had far better penetrating power than LAS (sodium linear alkyl benzene sulfonate). Polyethylene glycol monoisobornyl ether [13]~[15] and polyethylene glycol mono- α -terpinyl ether [25]~[27] had far lower foaming property than LAS. And also, [14], [26] had far better penetrating power and solubilizing power than LAS.

概 要

カンフェン [1], トリシクレン [2], 2-ピネン [3], 2(10)-ピネン [4] あるいは 1,8-*p*-メンタジエン [5] などの双環, 単環テルペン炭化水素にポリエチレングリコール類としてジエチレングリコール [6], トリエチレングリコール [7] あるいは分子量 200, 400, 600 のポリエチレングリコール (PEG) [8]~[10] を強酸性陽イオン交換樹脂の存在下に $50^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ でかきまぜ反応させて, 直接5種のジエチレングリコールモノテルペニルエーテル, 4種のトリエチレングリコールモノテルペニルエーテルおよび9種のポリエチレングリコールモノテ

ルペニルエーテルを合成した。それらの構造は物理定数, IR, NMR スペクトルの測定結果から決定した。

得られたジ- およびトリエチレングリコールモノテルペニルエーテル類はすべて無色, ほとんどにおいのないやや粘りゅうな液体で, 浸透力に優れ, 油性乳化剤あるいは香料保留剤, とくに香粧品基材として有用と思われる。またポリエチレングリコールモノテルペニルエーテル類の中の [13]~[15] および [25]~[27] の非イオン界面活性剤はすべて低あわ立ち性で, 特に [14], [26] の浸透力および可溶化力は LAS (ナトリウム直鎖型アルキルベンゼンスルホネート) より良好な結果を得た。

1 緒 言

従来、ポリエチレングリコールモノテルペンルエーテルは、テルピネオールとポリエチレングリコールとの縮合で得られているに過ぎない¹⁾。今回著者らはテルペンル基を含有する界面活性剤に関する研究の一環として、安価で純粋な試料として入手容易なカンフェン [1]、トリシクレン [2]、2-ピネン [3]、2(10)-ピネン [4]、1, 8-*p*-メンタジエン [5] などの双環、単環テルペン炭化水素とジエチレングリコール [6]、トリエチレングリコール [7]、分子量 200, 400, 600 のポリエチレングリコール (PEG) から直接にポリエチレングリコールモノテルペンルエーテル類を合成し、それらの構造ならびに性状を明らかにした。

また、得られたジ-, トリ-およびポリエチレングリコールモノテルペンルエーテル類の界面活性を詳細に検討し、興味ある知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 実験試料の調製

今回使用したカンフェン [1]、トリシクレン [2]、2-ピネン [3]、2(10)-ピネン [4] および 1, 8-*p*-メンタジエン [5] はすべて前報²⁾により調製した。

2.2 双環、単環テルペン炭化水素 [1]~[5] とポリエチレングリコール [6]~[10] からジ-, トリ- およびポリエチレングリコールモノテルペンルエーテルの合成

反応の一例を示すと、かきまぜ機、温度計、還流冷却器をそなえた 500 ml の三口フラスコにカンフェン [1] 1 mole (136 g) とジエチレングリコール [6] 1.5 mole (159 g) をとり、[1] に対して 5% (wt) の強酸性陽イオン交換樹脂 (米国・ローム・アンド・ハース社

製、アンバーリスト 15) を添加して、油浴上 $50^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ で 24 hr かきまぜた。その後陽イオン交換樹脂をろ別し、*n*-ヘキサン 500 ml を加えてかきまぜながら少量の希炭酸ナトリウム水溶液を加えて中和し、静置すると 2 層に分かれる。上層 *n*-ヘキサン層を分取し、*n*-ヘキサンを留去後減圧下で蒸留すると、bp $137.5^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ で留出する無色で、やや粘りゅうな油分 36 g が得られた (理論収率に対して 14%, 未反応カンフェン [1] 105 g)。下層部は未反応および当初過剰に加えた [6] で再蒸留すると 110 g の [6] が得られた。未反応カンフェン [1] および蒸留で回収した [6] は反復して反応に使用した。

反応時間の延長および反応温度を 70°C に上げると収率は向上するが、反応温度を $50^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、反応時間を 24 hr に限定して実験を行った。

[1] と PEG ([8],[9] あるいは [10]) との反応の場合も [1] と [6] との反応と全く同一処方、同一反応条件で行い、反応物から未反応 [1] を減圧下完全に留去すると、淡黄色のやや粘りゅうな油分 ([13],[14] あるいは [15]) が得られた。下層部は過剰に加えた PEG を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥したのち、反復して反応に使用した。

この反応の場合にも反応時間を延長するか反応温度を数 $^{\circ}\text{C}$ 上げると収率は倍増するが、上記の反応条件に限定して実験を行った。

上述の方法で合成したポリエチレングリコールモノテルペンルエーテルの物理定数および元素分析の結果を Table-1 に示した。

2.3 ガスクロマトグラフィーの測定

2.2 に例記した方法で合成したポリエチレングリコールモノテルペンルエーテルは柳本水素炎イオン化検出器

Table-1 Physical Constants and elementary analysis of various polyethylene glycol monoterpene ethers.

Structure	bp $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$	n_D^{25}	d_4^{25}	MR		Anal. (Calcd.)		Formula
				Found	Calcd.	C%	H%	
[11]	137.5/1	1.4719	1.0142	66.81	67.26	69.38(69.42)	10.73(10.75)	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$
[12]	180/0.5	1.4706	1.0276	77.74	78.14	67.09(67.14)	10.45(10.49)	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$
[13]	—	1.4700	1.0545	90.00	89.02	65.73(65.45)	10.42(10.30)	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$
[14]	—	1.4704	1.0454	146.90	143.42	59.83(60.95)	10.61(9.85)	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$
[15]	—	1.4701	1.0278	198.12	186.93	59.98(59.04)	11.31(10.12)	$\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_{15}$
[16]	—	1.4700	1.0056	66.78	67.26	69.34(69.42)	10.76(10.75)	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$
[17]	—	1.4671	1.0165	78.12	78.14	67.18(67.14)	10.52(10.49)	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$
[18]	—	1.4666	1.0008	67.04	67.26	69.51(69.42)	10.73(10.75)	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$
[19]	—	1.4654	1.0093	78.29	78.14	67.07(67.14)	10.53(10.49)	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$
[23]	142/1	1.4775	0.9960	68.72	69.00	69.34(69.42)	10.74(10.75)	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{F}_1$
[24]	207/0.5	1.4749	1.0212	78.83	79.87	67.08(67.14)	10.50(10.49)	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{F}_1$
[25]	—	1.4789	1.0200	91.72	90.75	65.81(65.45)	9.96(10.30)	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{F}_1$
[26]	—	1.4805	0.9946	153.23	145.15	61.31(60.95)	10.57(9.85)	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_{10}\text{F}_1$
[27]	—	1.4826	0.9945	208.33	187.66	61.01(59.04)	10.65(10.12)	$\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_{15}\text{F}_1$
[28]	—	1.4734	0.9873	68.81	69.00	69.32(69.42)	10.67(10.75)	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{F}_1$

付 G 800 F 型, カラム: DEGSP Celite 545 $3\phi \times 3\text{m}$ を用いて, ジエチレングリコール付加体は温度: 180°C , キャリヤガス (窒素): 1 kg/cm^2 , トリエチレングリコールおよび PEG 付加体は温度: 180°C , キャリヤガス (窒素): 2 kg/cm^2 で測定を行った。

2.4 界面活性の測定方法

2.4.1 表面張力

5 ml 滴数計により 20°C で測定。JIS K 3362 の方法。

2.4.2 あわ立ち力

ロスミル法による (試験液を落下させあわの高さを測る。 40°C) JIS K 3362 の方法。

2.4.3 浸透力

2.5 cm 角のフェルトをエーテルにて脱脂し試験液に浮かせて液面を離れるまでの時間を 20°C にて測定。

2.4.4 可溶化力

試験液に多量の油性染料を加え, かきまぜながら 60°C まで加温する。その後, 室温になるまで放置し, 20°C にてろ過し, ろ液を $513\text{ m}\mu$ で比色定量する。

2.4.5 乳化力

試験液 3 ml と流動パラフィン 2 ml とを活せん付き試験管に入れ, 70°C に加熱後 15 sec. 30 回振りまぜ, 沸騰水へ浸せきしながら一定時間ごとに乳化層を測定する。

測定はすべて 0.25% 濃度で行った。

3 結果および考察

ジ-, トリ- および ポリエチレングリコールモノテルペンエーテルは **Fig.-1** に示した方法で合成した。

Fig.-1 Process of synthesis of di-, tri- and polyethylene glycol monoterpenyl ethers.

カンフェン [1] 1 mole とジエチレングリコール [6] あるいは トリエチレングリコール [7] 1.5 mole に [1] に対して 5% (wt) の強酸性陽イオン交換樹脂 (米国 ローム・アンド・ハース社製, アンバーリスト 15) を添加し反応させて得られる ジ- および トリエチレングリコールモノテルペンエーテル留分のガスクロマトグラム (GLC) には, それぞれ 2 種の成分ピーク [11] と [16] あるいはピーク [12] と [17] が認められた。GLC の相対面積強度からそれらの生成比を算出すると [11]/[16] = 94/6 および [12]/[17] = 97/3 である。ピーク [11] と [12] は精留により, ピーク [16] と [17] は PEG-20 M を固定相とする分取 GLC により分離した。[11] と [16] は C₁₄H₂₆O₃, [12] と [17] は C₁₆H₃₀O₄ の組成を有し, 分子屈折率 (MR) および元素分析値もそれぞれ計算値に一致する。IR, NMR スペクトルを測定すると, **Table-2** および **3** に示したように, それぞれに エーテル, メチル, *gem*-メチル, 水酸基, オキシエチレン連鎖などに基づく特性吸収およびシグナルが見られるほか, [11] と [12] はイソボルニル基, [16] と [17] は *n*-ボルニル基のテルペン骨格によるシグナルが認められることより, [11] は **Fig.-1** に示した ジエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [11], [12] は トリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [12], [16] は ジエチレングリコールモノ *n*-ボルニルエーテル [16], [17] は トリエチレングリコールモノ *n*-ボルニルエーテル [17] と決定した。また [1] と PEG [8]~[10] との反応のうち [1] と [8] の反応から得られる淡黄色のポリエチレングリコールモノテルペンエーテルは GLC

に単一ピーク [13] が認められた。ピーク [13] は C₁₈H₃₄O₃ の組成を有し, MR および元素分析値も計算値に一致する。[1] と [9] および [10] の反応から得られるポリエチレングリコールモノテルペンエーテル [14] および [15] は沸点が高く GLC 測定は不能で元素分析値に多少の差異が認められたが, [13]~[15] の IR, NMR の測定結果 (**Table-2, 3**) よりテルペン骨格がイソボルニル基特有のメチル, *gem*-メチルに基づく特性吸収, シグナルが認められるほか, **Fig.-1** の [13]~[15] の構造に帰属されるシグナルの見られることから [13] はポリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [13] と決定し, [14], [15] はポリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [14], [15] と推定した。

トリシクレン [2] と [6] あるいは [7] とを反応させるとカンフェン [1] との反応の場合と同よう, それぞれ 2 種の成分ジエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [11], ジエチレングリコールモノ *n*-ボルニルエーテル [16] および トリエチレン

グリコールモノイソボルニルエーテル [12], トリエチレングリコールモノ *n*-ボルニルエーテル [17] が [11]/[16]=95/5 および [12]/[17]=97/3 で得られる。また [2] と PEG [8]~[10] の反応では [1] との場合と同様それぞれポリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [13]~[15] が得られた。

つぎに 2-ピネン [3] と [6] あるいは [7] との反応で得られるジ-あるいはトリエチレングリコールモノテルペンニルエーテル留分の GLC には, [3] と [6] からは 3 種の成分ピーク [18], [11] および [23] が 34 : 47 : 19 の生成比で, [3] と [7] からは 2 種の成分ピーク [19] と [17] が 45 : 55 の生成比で認められた。分取 GLC によって分離したピーク [18] および [19] は $C_{14}H_{26}O_3$

および $C_{16}H_{30}O_4$ としての組成を有し, MR および元素分析値も計算値に一致する。

Table-2, 3 に示したようにピーク [18], [19] はともに *l*-β-フェンチル基特有のメチル, *gem*-メチルに基づく特性吸収, シグナルをはじめ **Fig.-1** の [18], [19] の構造に帰属されるシグナルの見られることから, ジエチレングリコールモノ *l*-β-フェンチルエーテル [18], トリエチレングリコールモノ *l*-β-フェンチルエーテル [19] と決定した。ピーク [11] および [17] はその IR がジエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [11] およびトリエチレングリコールモノ *n*-ボルニルエーテル [17] のそれと一致した。ピーク [23] は $C_{14}H_{26}O_3$ の組成を有し, MR も $C_{14}H_{26}O_3F_1$ としての計算値に一致

する。IR, NMR スペクトルには α-テルペンニル基特有のメチル, *gem*-メチル, 三置換エチレンに基づく特性吸収, シグナルが, そのほか **Fig.-1** の [23] の構造に帰属されるシグナルの見られることから 2-ピネン [3] の異性化で生成した 1,8-*p*-メンタジエンと [6] の反応で生成するジエチレングリコールモノ α-テルペンニルエーテル [23] と決定した。

[3] と [7] の反応の場合には, 前記したように [3] と [6] の場合に主成分として得られたエキソ型のジエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [11] に対応するトリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [12] の生成が認められずエンド型のトリエチレングリ

Table-2 Characteristic absorption of IR spectrum.

Structure	$\nu_{as} C-O$	$\delta_s >C(CH_3)_2$	ν_{O-H}	$\nu_{C=C}$
[11]	1,060 1,085 1,120	1,365 1,385	3,450	
[12]	1,075 1,088 1,121	1,365 1,386	3,450	
[13]	1,075 1,090 1,110	1,340 1,370	3,420	
[14]	1,090 1,105 1,115	1,345 1,360	3,400	
[15]	1,095 1,110	1,350 1,370	3,400	
[16]	1,063 1,085 1,120	1,348 1,385	3,455	
[17]	1,075 1,095 1,120	1,348 1,378	3,450	
[18]	1,060 1,100 1,115	1,350 1,365	3,400	
[19]	1,070 1,100 1,120	1,350 1,385	3,450	
[23]	1,130 1,170	1,365 1,380	3,420	800 3,040
[24]	1,075 1,120	1,360 1,375	3,420	795 3,040
[25]	1,080 1,130	1,365 1,380	3,430	800 3,040
[26]	1,095 1,110 1,130	1,355 1,375	3,450	805 3,040
[27]	1,105 1,125	1,360 1,370	3,400	795 3,035
[28]	1,065 1,080 1,125		3,400	885 1,640

Table-3 Chemical shift of selected protons^{a)}.

Structure	$-CH_3$	$>C(CH_3)_2$	$-OH^b)$	$O-\overset{\overset{ }{C}}{\underset{\underset{ }{ }}{H}}$	$(CH_2CH_2O)_n$	$\begin{matrix} R_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_1 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_1 \end{matrix} =CH_2$
[11]	0.81 (s)	0.90, 0.99 two singlet	2.47 (s)	3.18 (m)	3.48~3.80 (m)		
[12]	0.81 (s)	0.89, 0.98 two singlet	2.66 (s)	3.23 (m)	3.53~3.75 (m)		
[13]	0.80 (s)	0.88, 0.98 two singlet	2.62 (s)	3.24 (m)	3.46~3.72 (m)		
[14]	0.79 (s)	0.87, 0.96 two singlet	2.60 (s)	3.24 (m)	3.44~3.75 (m)		
[15]	0.81 (s)	0.87, 0.97 two singlet	2.48 (s)	3.25 (m)	3.46~3.77 (m)		
[16]	0.81 (s)	0.83, 0.90 two singlet	2.57 (s)	3.55 (m)	3.56~3.78 (m)		
[17]	0.84 (s)	0.86, 0.92 two singlet	2.57 (s)	3.62 (m)	3.56~3.80 (m)		
[18]	0.91 (s)	0.95, 1.02 two singlet	2.38 (s)	2.87 (s)	3.46~3.77 (m)		
[19]	0.90 (s)	0.96, 1.04 two singlet	2.27 (s)	2.91 (s)	3.47~3.70 (m)		
[23]	1.66 (s)	1.25 (s)	2.83 (s)		3.41~3.80 (m)	5.37 (m)	
[24]	1.64 (s)	1.11 (s)	2.79 (s)		3.50~3.77 (m)	5.39 (m)	
[25]	1.65 (s)	1.12 (s)	2.55 (s)		3.45~3.78 (m)	5.36 (m)	
[26]	1.65 (s)	1.11 (s)	2.50 (s)		3.47~3.70 (m)	5.37 (m)	
[27]	1.67 (s)	1.12 (s)	2.42 (s)		3.48~3.71 (m)	5.37 (m)	
[28]	$\begin{Bmatrix} 1.64 \\ 1.74 \end{Bmatrix}$ (s)		2.47 (s)		3.28~3.74 (m)		4.67 (m)

a) Deuteriochloroform solutions (15%) containing tetramethyl silane ($\delta=0$) at the internal standard.

b) Discharged with D_2O

s : singlet m : multiplet

コールモノ *n*-ボルニルエーテル [17] が得られ、さらに [3] と [6] との反応生成物中 19% の生成比で得られたジエチレングリコールモノ α -テルピニルエーテル [23] に対応するトリエチレングリコールモノ α -テルピニルエーテル [24] の生成も認められず、興味ある結果が得られた。

2-ピネン [3] と PEG [8] の反応で得られるポリエチレングリコールモノテルペニルエーテルは GLC に 2 種の成分ピーク [20] および [13] が 34 : 66 の生成比で認められた。ピーク [20] は分取 GLC で分離し IR, NMR を測定しなかったが、その GLC の R_f 値から [3] と [6] あるいは [7] との反応の際その生成を認めたジ-あるいはトリエチレングリコールモノ *l*- β -フェンチルエーテル [18] あるいは [19] に対応するポリエチレングリコールモノ *l*- β -フェンチルエーテル [20] と推定した。ピーク [13] は GLC の R_f 値およびその IR が [1] と [8] の反応で得たポリエチレングリコールモノイソボルニルエーテル [13] と一致した。[3] と [9] あるいは [10] の反応で得られるポリエチレングリコールモノテルペニルエーテルは沸点が高いため、GLC に顕著なピークは認められなかったが、[3] と [8] の場合と同ようにそれぞれ Fig.-1 に示した [21] と [14] あるいは [22] と [15] の混合物であると推定した。

2(10)-ピネン [4] と [6] あるいは [7] との反応の場合にも、さきの 2-ピネン [3] の反応の場合と同よう、[4] と [6] からは [18], [11] および [23] が生成し、[4] と [7] からも [19] と [17] の 2 種の成分が得られた。それらの生成物の GLC から生成比を算出すると、前者は 39 : 49 : 12, 後者は 41 : 59 であった。

つぎに 1,8-*p*-メンタジエン [5] と [6] あるいは [7] との反応で得られるジ-あるいはトリエチレングリコールモノテルペニルエーテル留分の GLC には [5] と [6]

の反応では、さきに 2-ピネン [3] と [6] の反応の際 [18], [11] とともにその生成を認めたジエチレングリコールモノ α -テルピニルエーテル [23] が主として生成し、これと少量のピーク [28] の 2 種の生成物が得られたが、[5] と [7] の反応では単一ピーク [24] のみが得られた。GLC の相対面積強度からその生成比を算すると [23] : [28] = 91 : 9 であった。ピーク [24] は $C_{16}H_{30}O_4$ としての組成を有し、MR も $C_{16}H_{30}O_4F_1$ としての計算値に一致する。IR, NMR スペクトルを測定すると、Table-2, 3 に示したように α -テルピニル基特有のメチル, *gem*-メチル, 三置換エチレンに基づく特性吸収, シグナルを始め, Fig.-1 の [24] の構造に帰属されるシグナルが見られることからトリエチレングリコールモノ α -テルピニルエーテル [24] と決定した。ピーク [28] は $C_{14}H_{26}O_3$ の組成を有し、MR も $C_{14}H_{26}O_3F_1$ としての計算値に一致する。IR, NMR には、メチル, 末端メチレンに基づく特性吸収, シグナルおよびそのほか Fig.-1 の [28] の構造に帰属されるシグナルが見られることからジエチレングリコールモノ β -テルピニルエーテル [28] と決定した。

また [5] と PEG [8]~[10] の反応で得られるポリエチレングリコールモノテルペニルエーテル [25]~[27] は沸点が非常に高いため、GLC に顕著なピークは認められなかった。[25] は $C_{18}H_{34}O_5$ の組成を有し、MR も $C_{18}H_{34}O_5F_1$ としての計算値に一致したが、[26] および [27] は分析値に多少の差異が認められた。しかしこれら [25]~[27] の IR, NMR を測定すると Table-2, 3 に示したほかに α -テルピニル基特有のシグナルが見られることから、Fig.-1 の [25]~[27] の構造をもったポリエチレングリコールモノ α -テルピニルエーテル [25], [26], [27] と推定した。

終わりに今回著者らの得た主なジ-, トリー およびボ

Table-4 Comparison of surface activities of various polyethylene glycol monoterpenyl ethers.

Sample	Surface activities	Surface tension (dyne/cm)	Foaming property (mm)	Penetrating power (sec)	Solubilizing power (mg)	Emulsifying power (ml)					
						5 min	10	20	30	60	90
[11]		40.76	—	29.4	—	—	—	—	—	—	—
[12]		34.21	—	5.3	—	—	—	—	—	—	—
[13]		33.81	2	2.4	0.14	3.4	2.8	1.2	0.7	0.4	0.3
[14]		34.43	24	7.7	1.78	4.1	3.8	1.9	1.8	1.7	1.7
[15]		32.84	5	7.6	1.09	3.8	3.7	3.2	1.4	1.3	1.2
[18]+[11]+[23]		42.89	—	12.9	—	—	—	—	—	—	—
[19]+[17]		39.10	—	5.1	—	—	—	—	—	—	—
[23]		34.62	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—
[24]		39.36	—	6.3	—	—	—	—	—	—	—
[25]		37.32	4	6.9	0.16	3.3	3.1	1.9	0.8	0.3	0.2
[26]		36.50	27	7.2	1.73	3.8	2.8	1.3	0.9	0.8	0.7
[27]		35.70	7	10.1	2.40	1.0	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
LAS		32.65	210	9.8	1.14	3.5	3.0	2.4	1.8	1.6	1.4

リエチレングリコールモノテルペニルエーテル類の表面張力、あわ立ち力、浸透力、可溶化力および乳化力を測定し、それらの結果を **Table-4** に示した。

Table-4 に見られるように、LAS と比較して表面張力は全てほぼ同等であるが、テルペン炭化水素と PEG [8]~[10] との付加体 [13]~[15], [25]~[27] の非イオン界面活性剤はすべて LAS と比較し、極めて低あわ立ち性であり、[14], [15], [25], [26] は LAS と比較して、浸透力、可溶化力、乳化力においてその色は認められず、浸透力は LAS より良好な結果を与え、さらに

[14] と [26] の可溶化力は LAS より良好である。特に、可溶化力の小さい欠点をもつ [13] 並びに [23] は LAS の 4 倍もの浸透力を示すなど、興味深い結果が得られた。

1973 年 10 月、日本化学会、第 17 回香料、テルペンおよび精油化学に関する討論会（岡山大学）並びに 12 月、日本化学会、中国四国、九州支部合同大会（鹿児島大学）講演。

（昭和 48 年 10 月 29 日受理）

文 献

- 1) 小田、磯田、浅香、工化、**53**, 431 (1950)
- 2) 松原、木村、野口、油化学投稿中