- 6) 草野, 本誌, **7**, 406 (1958)
- 7) 草野, 日化, **79**, 614 (1958)
- 8) 草野, 本誌, **7**, 400 (1958)
- 9) R.H. Fowler, G.H. Rushbrooke, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1272 (1937)
- 10) T.S. Chang, *Proc. Roy. Soc.*, **A 169**, 512 (1939)
- 11) E.A. Guggenheim, *ibid.*, **A 183**, 203 (1944)
- 12) K.H. Meyer, *Z. phys. Chem.*, **B 44**, 383 (1939)
- 13) W.L. Bragg, E.J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, **A 145**, 69 (1934)
- 14) 草野, 本誌, **8**, 15 (1959)
- 15) 草野, 工化, **61**, 1246 (1958)

乾性油の品質改良に関する研究 (第 2 報)

4,6-ジメチロール-*o*-クレゾールおよびビス-(3-メチル-4-オキシ-5-メチロールフェニル)-メタンと 不飽和脂肪油との反応および生成油の性状

御 園 生 晃*・織 方 郁 映*・桑 田 勉*

Improvement of Drying Oils. II.

Reaction of 4,6-Dimethylol-*o*-cresol or Bis-(3-methyl-4-hydroxy-5-methylol phenyl)-methane with Unsaturated Fatty Oils and Some Properties of the Products.

Akira MISONOU, Ikuei OGATA and Tsutomu KUWATA

I. 緒 言

著者ら¹⁾はさきにイカ油などの低品位乾性油に対して約 8% の 2,6-ジメチロール-*p*-クレゾール (以下 *p*CDM と略記する) を反応させることによって, その乾燥性をほぼアマニ油程度にまで向上させることを知り, かつその反応はクロマン結合の形成によるものと推定した。そしてこのように乾燥性が改善されるのは, *p*CDM の 2 個のメチロール基のうち乾性油の二重結合とクロマン結合をしうるのは 1 個のみで, 残りの 1 個が加熱を継続する間に互いに反応し, ジフェニルエーテル結合あるいはメチレン結合による橋かけ構造が形成される結果であると考えた。しかるに本来 *p*CDM 自体は抗酸化剤として働くものである²⁾ から, 反応油中に *p*CDM がわずかでも存在するときは, その初期乾燥性は低下するはずであるが, 添加した *p*CDM の全量が反応して, そのフェノール性水酸基が消失するか, あるいはこの抗酸化作用よりも橋かけ高分子化による膜形成促進作用の方が上回るならば初期乾燥性の低下は起こらない。この考え方を確認するためには, クロマン結合は行なうが橋かけ反応を行なわないもの, たとえば 2,4-キシレノールのメチロー

ル化物と乾性油の反応生成油について乾燥試験を行なうか, あるいは逆に *p*CDM よりも橋かけ反応を起こしや

すいメチロール化物を合成してこれを反応させ, その反応生成油について同様の乾燥試験を行ない, *p*CDM 反応油の性質と比較検討する方法とがある。本実験においては後者を採用した。すなわち *p*CDM においては, 橋かけに与るメチロール基がフェノール性水酸基に対して *o*-位置にあるため, 立体障害によって橋かけ反応はある程度妨害されるが, これに反して 4,6-ジメチロール-*o*-クレゾール (以下 *o*CDM と略記する) ではそのメチロール基がフェノール性水酸基に対して *p*-位置にあるから橋かけは比較的容易に行なわれ, したがってその反応油は *p*CDM 反応油よりもすぐれた塗膜を作ると考えられ, さらにこの橋かけ反応が既に完了している化合物である ビス-(3-メチル-4-オキシ-5-メチロールフェニル)-メタン (以下 *o*CDMD と略記する) を用いた場合は, クロマン結合の形成がそのまま橋かけ構造の形成を

* 東京大学工学部応用化学教室 (東京都文京区)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo

意味するから、*o*CDM 反応油と比較しても親水性メチロール基の残存率が少なく、したがって耐水性の面でもすぐれ、かつ強固な塗膜ができるものと考えられる。

なおこれらの処理がアミノ油などの良質乾性油についても有効であるか否かを検討する目的で、本実験においては原料不飽和脂肪油としてアミノ油およびイカ油の高度不飽和脂肪酸グリセリドを用いた。

II. 実 験

1) *o*CDM および *o*CDMD の調製

*o*CDM および *o*CDMD の製取に関しては Granger³⁾, Zinke⁴⁾ および Hanus⁵⁾ による報告があるが、これらの文献にはすべて量的な記載が欠けており、筆者らの数回の実験において再現性の良い処理条件を確立することはできなかったが、つぎにその一例を示す。

すなわち市販 *o*-クレゾール (mp 約 29°C) 108 g, 6*N* カセイソーダ水溶液 160 cc, 30.4 wt% ホルマリン 198 g を混合し、密閉容器中で室温 (約 20°C) に 4 日間保ったのち、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 9.0~9.2 とすると油相が分離浮上する (油層の生成は pH 約 9.6 から始まる)。さらに放置すると徐々に白色沈殿が生じ、遂には油層全体が凝固する。またさらに一晩放置すると水層中にも多量の白色沈殿が生成するからこれらの沈殿を吸引口別し、水洗後少量の酢酸エチルで洗浄し、減圧乾燥を行なって粗製 *o*CDMD 47.5 g (mp 約 150°C) を得た。必要に応じてこれをエタノール・ベンゼン混液 (1:2), つぎにトルエンから再結晶することにより淡黄色微針状結晶の純 *o*CDMD (mp 155.0°C^{3),4),5)} を得た。

一方ろ液はベンゼンを用いて未反応 *o*-クレゾールを抽出したのち、残液に対しブタノール抽出を繰り返し、その抽出液は減圧下、低温でブタノールを留去し、冷所に放置して沈殿を生成せしめ、これを吸引口過し、ベンゼンあるいはエーテル洗浄、減圧乾燥を行なって粗製 *o*CDM 17.5 g (mp 約 90°C) を得た。必要に応じてこれをクロロホルムから再結晶することにより白色リン片状結晶の純 *o*CDM (mp 94.0°C^{3),5)} を得た。

これらの収率を左右する操作上の要点は、未反応 *o*-クレゾールおよびそのモノメチロール化物が残存しない程度に十分反応させることと、その反応物から中和によって沈殿を生成させる際の条件、特に反応物中の水分の調節にあるものと考えられる。

溶剤抽出あるいは溶剤による再結晶過程において、分別取得した結晶の純度を測定する方法として紫外線吸収スペクトル法について検討した結果、*o*CDM と *o*CDMD の 2 成分混合物に関しては誤差 3% 以内で次式が成立

することを認めたが、その他の不純物が共存する場合にはやや過大値が得られる傾向がある。

$$o\text{CDMD 含量 (wt\%)} = -278.56 + 2.7495 E_{282.0\text{m}\mu}^{\%}$$

測定濃度: 試料約 3 mg/イソプロパノール 100 cc

また試料のエタノール溶液 (約 0.3 g/100 cc) に飽和サラン粉溶液を数滴加えた場合、黄色を呈するものはほとんど純粋な *o*CDM と考えて差支えないが、*o*CDMD 含量が約 10 wt% を越えるものでは赤味を帯び、次第に赤色度を増して、70~100 wt% では鮮紅色を呈する。ただしこの間の変色度を肉眼によって定量的に観察することは不可能である。

2) *p*CDM, *o*CDM および *o*CDMD と不飽和脂肪油との反応

A. アミノ油との反応

この反応は脱水反応である。したがって反応によって放出される水量を測る目的で、図-1 に示すような窒素ガス導入管、カキマゼ装置、温度計および油脂類の水分測定に用いられる共沸還流式水分捕収器を備えた三つ口フラスコ (冷却器の上端にはオイルシールを施す) 中で反応を行なった。

原料アミノ油としては、未精製油中に含有される天然抗酸化剤の影響を考慮し、本実験においては局方アミノ油 (S.V. 194.5, I.V. 192.5) を用いた。

反応剤である *p*CDM は著者らがさきに考案した方法⁶⁾ により、カセイソーダ触媒の使用量を減らし、反応系から直接その結晶を析出せしめ、溶剤などによる再結晶精製を行わずに得たもの (mp 126~128°C) を用い、また *o*CDM, *o*CDMD は 1) の方法に従って製取し、溶

剤を用いて再結晶を行なったもので mp はそれぞれ 90~91°C, 154.1°C のものを用いた。

アミノ油 184 g に対し、*p*CDM および *o*CDM の場合はそれぞれ 18.7 g, *o*CDMD の場合は、前二者において橋かけ反応が完全に行なわれた

図-1 反 応 装 置

場合、それら各 1 モルからホルムアルデヒドおよび水が各 1 モル遊離することを考慮して 16 g 加え、窒素気流中でかきまぜながら図-2 の加熱曲線に従って加熱し、一定時間ごとに試料を取り出し、沈殿物の生成が認められるものについてはこれを別したのち諸特数を測定し

図-2 加熱曲線と加熱に伴う発生水量

完全に溶解し、約160°C から水分の発生が始まり、225°C に達するまでに約 2.6 cc の水が留出し、その後も徐々に留出し続け、240°C に 4.5 hr 保ったのちの累計留出水量は約 3.2 cc であった。樹脂状沈殿の生成は認められず均一な反応油を得た。

oCDM の場合、約 90°C で融解するが、油に溶解せず微細な油滴状となって分散したまま、約 130°C から水分の発生が始まり、加熱開始後 1 hr で既に 2.5 cc の水と多量の樹脂状物を生成した。さらに 240°C に達したときには累計 3.7 cc、また同温度に 4.5 hr 保ったのちには累計 3.9 cc の水が留出した。反応油中には少量のゲル状沈殿と、約 11 g のカッ色樹脂状沈殿が生成した。

oCDMD の場合、約 130°C から油に溶解し始め、その融点近くにおいて完全に溶解し、約 190°C から水分の発生による発ボウが顕著となり、240°C に達したときの累計留出水量は約 1.9 cc で、以後留出は認められなかった。この場合に

た。その値を表-1、図-3 に示す。

pCDM の場合については、前報¹⁾に述べたと全く同様に、加えた pCDM は約 120°C で油に

も淡黄色の微細な樹脂状沈殿約 0.7 g が生成した。

B. イカ油高度不飽和脂肪酸グリセリドとの反応

(i) イカ油高度不飽和脂肪酸グリセリドの分取グリセリドの直接エステル交換に関する Eckey の方法⁷⁾に従い、触媒としてナトリウムメトキシド・キシレン懸濁液 (CH_3ONa 91.5 mg/1cc) を調製した。精製イカ油 (S.V. 182.9, I.V. 191.9, A.V. 0.2) 800 g をカキマゼ装置、温度計、窒素ガス導入管、オイルシールしたガス排出孔および前記懸濁触媒 45 cc (油に対するナトリウムラバメトキシド量: 0.5 wt%) を入れた滴下漏斗を備えたセパラブルフラスコに採り、水浴によって油温を約 20°C に保ちながらかきまぜ、フラスコ内を窒素ガスで十分置換したのち触媒を滴下し、さらに同温度において 3 hr かきまぜる。この間油はカッ色となり固体脂がわずかに析出した。このものは 10°C に冷却すると全体がやわらかに凝固する。さらに放置する (10°C に 4 日間) と全体が暗カッ色半固体脂となる。これを 2 l ビーカーに取り出し、計算量よりやや過剰の希硫酸を加えて十分練り合わせ、エマルジョン状態として触媒を分解させたのち、加温して油を融かす。下層の水は捨て、続けて熱湯で 5 回洗浄する。得られた淡色の油層は室温ではショートニング状の半固体である。この混合グリセリドを吸引口過によって固体部分と液体部分に大別したのち、アセトン溶液とし深冷分離によって不飽和度別に分別した。その行程

表-1 アマニ油と pCDM, oCDM あるいは oCDMD との加熱反応における諸特数の変化

反応剤 + 原料油	生成油 記号	反応時間 (hr/240°C)	S.V.	I.V.	d_{4}^{35}	粘度比*	ケン化当量増加率 (%)
アマニ油 (対照)	L ₁	0	194.5	192.0	0.9215	1.00	0
	L ₂	1.5	194.4	190.3	0.9215	1.07	
	L ₃	3.0	193.9	189.5	0.9220	1.16	
	L ₄	4.5	193.5	189.8	0.9226	1.24	
pCDM + アマニ油	pML ₁	0	179.6	174.4	0.9458	3.04	7.2
	pML ₂	1.5	180.2	171.7	0.9469	3.74	
	pML ₃	3.0	180.0	171.0	0.9474	4.17	
	pML ₄	4.5	180.6	169.5	0.9483	4.70	
oCDM + アマニ油	oML ₁	0	189.6	185.2	0.9318	1.61	2.9
	oML ₂	1.5	189.5	184.3	0.9333	1.87	
	oML ₃	3.0	188.4	181.7	0.9344	2.10	
	oML ₄	4.5	177.8	180.0	0.9352	2.39	
oCDMD + アマニ油	oDL ₁	0	183.1	178.4	0.9443	3.90	6.9
	oDL ₂	1.5	—	176.9	0.9446	4.36	
	oDL ₃	3.0	181.2	176.2	0.9452	4.89	
	oDL ₄	4.5	181.2	175.8	0.9458	5.25	

* 各試料油の粘度 (cp/30°C) をアマニ油のそれを 1.00 とした比で表わした。グリセリン (93.7 wt%, d_{4}^{35} 1.2420) の粘度比は 7.69 になる。

図-3 アマニ油と pCDM, oCDM あるいは oCDMD との加熱反応中における諸特数の変化

指触法によって乾燥の経過を試験した。その塗膜の厚さは粘度の大きい試料油ほど薄い傾向があるが、17~31 μ の範囲にあった。

耐水試験としてはハケを用いて試験油をガラス板上に様に塗り、7日後 20°C の水に浸セキし、一定時間ごとに塗膜面の状態を観察した。その結果を表-4 に示す。

イカ油高度不飽和脂肪酸グリセリド反応油については、ガラス板上に油滴を一定量落し、ガラス棒を用いてなでつけるようにして様に塗布し、室内に放置して指触法によって乾燥時間を測った。また塗布後 24 hr 経過した塗膜を 15°C の水に浸セキしてその状態の変化を観察した。その結果を表-5 に示す。ただし表-4 と表-5 の結果は測定条件、観察者、乾燥状態の定義が異なり、表-4 の指触乾燥はその定義上表-5 における粘着乾燥に相当する。

*o*CDMD 反応油は粘着乾燥期に一時的に鮮橙黄色を呈するが、指触乾燥期において全く退色する。

表-4 アマニ油反応油の耐水性および乾燥試験結果

試料** 記号	乾燥時間 (hr)		耐水性、浸セキ 時間* (hr)				備 考
	指触	硬化	2	4	8	72	
L ₄	<5	19	—	G	—	—	粘着残り流展性悪い 粘着残り 粘着残り流展性悪い
<i>p</i> ML ₂	<15	21	A	—	D	—	
<i>p</i> ML ₄	<6	19	—	—	B	—	
<i>o</i> DL ₂	<15	21	A	A	C	H	
<i>o</i> DL ₄	<7	21	A	A	C	H	粘着残る
<i>o</i> ML ₄	<7	19	—	C	F	—	

* Aは白化しないもの、以下 B,C…… 順に白化度の著しいものをいう

** 試料記号は表-1 参照

表-5 イカ油高度不飽和脂肪酸グリセリド反応油の耐水性および乾燥試験結果

試料*	乾燥時間 (hr)			耐水性		
	粘着	指触	完全硬化	12 hr後	25 hr後	
<i>p</i> MUC ₃	4.6~5.3	5.7~6.3	6.7~8.5	不変	微白濁	
<i>o</i> DUC ₃	6.7~7.4	7.7~9.2	10.0~11.6	不変	不変	
UC ₃	1.5~3.3	4.6~5.4	5.7~8.5	不変	白濁	

* 試料記号は表-3 参照

IV. 結果および考察

1) *p*CDM, *o*CDM あるいは *o*CDMD を不飽和脂肪油に対し 8 wt% となるように加えて加熱する場合、*p*CDM および *o*CDMD はその融点付近で油に完全に溶解し、しかもその全量が容易に油と結合するのに反し、*o*CDM は融解するが油に溶解せず、したがって油との反応率は約 40% で、残りは多量の樹脂状物として沈殿し

た。これは *o*CDM が立体構造的に他の 2 者と趣を異にしていることから考えることである。すなわち *p*CDM などの *o*-位置のメチロール基はフェノール性水酸基とキレート結合することによってやや安定化しているのに

反し、*o*CDM にはより活性に富む *p*-位置のメチロール基が存在すること、および同じ理由から *o*CDM は *p*CDM よりも極性が大であって油溶性が小さく、そのために不均一系反応となることなどの理由によって、*o*-位置のメチロール基による不飽和脂肪油との結合よりも、*p*-位置のメチロール基による *o*CDM 分子相互の樹脂化反応が優先するためと考えられる。

2) 反応開始後の温度上昇に伴う水分留出量を時間ごとに測定した結果、クレゾールメチロール化物と不飽和脂肪油との結合反応は約 160°C から、また樹脂状物の生成反応は約 130°C から起こることを認めた。

添加した 18.7 g の *p*CDM および *o*CDM の全メチロール基が不飽和脂肪油との結合および橋かけ反応あるいは樹脂化反応に消費されたとすると 4 cc の水が放出され、また 16 g の *o*CDMD からは 2 cc の水が生成する計算となる。図-2 は *o*CDMD に関しては加熱開始後徐々に温度を上げて 2 hr を要して 220°C に達せしめたときに既に加えた *o*CDMD の大部分がその分子の両端で脂肪油の不飽和結合とクロマン結合を形成したことを意味し、一方 *p*CDM ではクロマン結合は同じく 220°C 以下において完了するが、橋かけ反応は不完全で、さらに 240°C に保つ間に徐々に進行する。また *o*CDM と油との結合および樹脂化反応は大部分 220°C 以下で完了し、以後は油と結合したわずかの *o*CDM によって橋かけ反応が行なわれていることが認められる。

表-1 において、*p*CDM と *o*CDMD によるケン化当量増加率、すなわち *p*CDM あるいは *o*CDMD の結合量はほぼ同じであるにもかかわらず、*o*CDMD 反応油ではヨウ素価の低下が少ないことから、一部の *o*CDMD はその一端で油と結合し、その他端同志で橋かけ結合を行なっていることが考えられる。

3) 各種反応油について乾燥試験を行なった結果、*p*CDM, *o*CDM および *o*CDMD を反応せしめた油は原料油よりも初期乾燥性においてわずかに劣る。この理由としては、この反応によって不飽和度が減少すること、および未反応水酸基の影響などが考えられる。ただし硬化乾燥時間においては差がなく、しかも耐水性は著しく改善されることを認めた。特に *o*CDMD は耐水性改善

に最も有効であり、ついで *p*CDM も効果があり、この順位は推定される橋かけ構造の発達程度と一致する。また *p*CDM 反応油はその反応時間が長いものほど耐水性が良く、*o*CDMD ではその差が認められない。すなわち前者ではクロマン結合に隣接するメチロール基相互の結合が容易に行なわれないこと、後者ではその分子両端において容易に油と結合し遊離メチロール基の残存率がきわめて少ないものと解釈でき、この考えは反応に伴う水分の留出状態と一致する。*o*CDM 反応油もわずかに耐水性は良くなっており、乾燥性の面からも *o*CDMD を少量反応せしめた場合と同じ傾向を示している。

V. 総 括

- 1) *o*CDMD を不飽和脂肪酸油に添加して加熱すると *p*CDM と同様にその融点近くの温度 (約 150°C) で油に完全に溶解し、かつ 240°C 以下の温度で容易にその大部分が結合する。ただし *o*CDMD の純度が低く、*o*CDM その他モノメチロール化物などの不純物を含む場合には反応率はわずかに低下する。
- 2) *o*CDM は油溶性が劣るため反応し難く、不飽和脂肪酸油に約 8 wt% 添加したときの反応率は約 40% で

あり、残量はすべて樹脂化沈殿した。

3) 加熱反応に伴う発生水分量を測定し、不飽和脂肪酸油と *o*-メチロール基との反応は約 160°C から活発となり、200°C 以下の温度で十分行なうことを認めた。

4) アマニ油およびイカ油 高度不飽和グリセリドに *p*CDM あるいは *o*CDMD を約 8 wt% 結合せしめると、その乾燥性はわずかに低下するが耐水性は改善され、特に *o*CDMD 反応油はすぐれていた。

5) 原料油の脂肪酸組成とその反応油の性状との関係については第 3 報に報告する。

本研究において乾燥試験および耐水試験は一部日本油脂 K K 川崎工場研究課の御好意によって行なわれたことを記して厚く謝意を表する。(昭和 33 年 12 月 5 日受理)

文 献

- 1) 御園生 *et al.*, 本誌, **5**, 275 (1956)
- 2) Miller *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 404 (1957)
- 3) Granger, *Ind. En. Chem.*, **24**, 444 (1932)
- 4) Zinke *et al.*, *J. Prakt. Chem.*, **152**, 126 (1939)
- 5) Hanus, *ibid.*, **155**, 329 (1940)
- 6) 御園生 *et al.*, 本誌, **7**, 90 (1958)
- 7) Eckey, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1182 (1948)

ビタミン A 水溶性誘導体の製造

小 森 三 郎・阿 河 利 男・殿 谷 三 郎・杉 浦 均*

The Preparation of Water Soluble Vitamin A Derivatives

Saburō KOMORI, Toshio AGAWA, Saburō TONOGAI; and Hitoshi SUGIURA

水溶性ビタミン A が油溶性ビタミン A より体内における吸収が迅速良好であることが報告されて以来¹⁾, ビタミン A を水溶化する研究が盛んになった。これらが大別するとビタミン A を非イオン活性剤で水溶化 (可溶化) するものと、ビタミン A を水溶性誘導体にするものとの二種類に分けられる。

ビタミン A は C₂₀ の長鎖第 1 級アルコールであって、5 個の共役二重結合を持つ不安定な物質であるが、一方多数の二重結合のため、また環状構造を持つため、炭素数の割には親水性が大きいと考えられ、これに 1 個のカルボン酸基を導入する程度で十分水溶性となることが想像される。実際にもビタミン A 酸が合成され、そのナトリウム塩は水溶性であって、しかも生理効力を持つことが報告されている²⁾。

水溶性誘導体にする方法は種々考えられるが、ビタミン A が不安定な物質であるため、その誘導体の合成には激しい条件は用いられない。Milas³⁾ はビタミン A をアルカリビタミンートとし、これに二塩基性酸無水物を作用させて、水溶性ビタミン A エステルを合成した。またビリジンの存在下でビタミン A アルコールに多塩基性酸塩化物、たとえばオキシ塩化リン、クロルスルホン酸ナトリウム塩などを作用させた後、水で分解することにより、ビタミン A 無機酸エステルの合成を行なっている。

著者らは Milas のビタミンート法をとりあげ、種々の方法で中間体アルカリビタミンートを製造し、これにコハク酸無水物、スルホ安息香酸無水物、モノハロゲン酢酸などを反応させて、エステル型およびエーテル型の水溶性ビタミン A 誘導体の合成を試みた。また合成反応において、収率に大きな影響を及ぼすのは、ビタミンート製造反応であることを認め、反応条件についても検討を加えた。

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田九丁目)

Department of Chemical Technology, Faculty of Engineering, Osaka University