3. かきまぜ速度が速くなると, NPEO 11 では転相比は増大し, NPEO 2 では減少する傾向があるが, 転相比が乳化剤の濃度によって変化する。変化の傾向はかきまぜ速度が異なってもさほど異ならなかった。

4. 乳化剤の併用においては, 転相比が著しく減少する場合もみられた。

5. 転相比は以上のように複雑な変化を示すが, この変化を比較検討すると, 乳化剤の種々の特性がみられ, これより実乳際化, 乳化剤問題に対し, きわめて有利な知見をうることができる。

本研究に際し, 御懇篤な御指導を賜った工学院大学 表島与教授, ライオン歯磨株式会社佐藤新一研究所長, 光崎義雄副所長, 松村輝雄主任に深謝する。

(昭和34年 2 月 6 日受理)

文 献

- 1) J.H. Schulman, E.G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 661 (1940)
- 2) P. Sherman, *Research* (London), **8**, 396 (1955)
- 3) P. Becher, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **9**, 141 (1958)
- 4) 谷山, 化学関係学協会, 昭和33年秋季研究発表大会講演
- 5) Davies, *Proc. 2nd. International Congress of Surface Activity*, **1**, 426 (1957)
- 6) L. Hsiav, H.N. Dunning, P.B. Lorenz., *J. Phys. Chem.*, **60**, 657 (1956)
- 7) C.F. Jelinck, R.L. Mayhew, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1931 (1954)
- 8) L.M. Lambert, H.L. Sanders, *ibid.*, **42**, 1388 (1590)

モノメチルアミンによるアルキルケテンダイマーの定量

今井怡知朗*・若林他家男*・吉野道夫*・小宮 林*・小寺香子*

Determination of Alkyl Ketene Dimers with Monomethyl Amine

Ichirō IMAI, Takeo WAKABAYASHI, Michio YOSHINO, Shigeru KOMIYA and Kyōko KOTERA

緒 言

アルキルケテンダイマーの分析法については, PiekarSKI¹⁾, 武井²⁾らの報告があるが, 前者はアミン類またはアンモニウムを付加させてその重量増加を測定する重量法であり, 後者は臭素の付加反応を利用してヨウ素価を測定する方法である。

アミンなどの付加による重量分析法は分析時間が長くなり, かつ重量増加が微小であるため分析値のバラツキが多いという欠点があるので, 筆者らはアミンの付加反応を利用した容量分析法について検討した。すなわちアルキルケテンダイマーの溶液にモノメチルアミン溶液を添加して反応させ, 過剰のアミンを塩酸で逆滴定する方法で, 本方法によりアルキルケテンダイマーを簡単に定量しうることを確認した。

実 験 方 法

1. モノメチルアミンによる定量法(MMA法と略す)

a. 試 薬

N/10 モノメチルアミンアルコール溶液 市販モノメチルアミン水溶液 (30%) を蒸留アルコールで希釈。

* 日本油脂株式会社研究所 (尼崎市大浜町 1 の56)
Nippon Oils and Fats Co. Ltd., Research Laboratory

N/10 塩酸アルコール溶液 濃塩酸を蒸留アルコールで希釈, N/10 水酸化カリウムアルコール溶液で標定する。

指示薬 ブロムクレゾールグリーンの 0.1% アルコール溶液。

溶剤 蒸留エーテル (または四塩化炭素)。

b. 操作法

試料 0.2~1.0 g をトモセン 100 cc プラスコにはかりとり, エーテル 30 cc に溶解する。ついで N/10 モノメチルアミンアルコール溶液 20 cc を加えた後, ブロムクレゾールグリーンを指示薬として N/10 塩酸アルコール溶液で滴定し, 液が黄色に変じた点を終点とする。別に空試験を行なう。

c. 計算法

この分析法の基礎となっているアルキルケテンダイマーと第一アミンとの反応は (I) 式に従って進むものと考えているのであるが, 小田ら³⁾の報告によれば, アルキルケテンダイマーとアミン類との反応は (II) 式のように反応するというを, アンモニア, モノエタノールアミンなどとの反応において実験的に確かめている。

筆者らは後述するように、アルキルケテンダイマーとモノメチルアミンとの反応は、分析を実施する条件の下では(I)式に従って反応が起きていることを確かめた。したがって計算はつぎのように行なう。

$$\text{モノメチルアミン付加量 (mg/g)} = \frac{(b-a) \times f \times 3.106}{S}$$

$$\text{ケテンダイマー含有率 (\%)} = \frac{A}{B} \times 100$$

a : 滴定に要した $N/10$ 塩酸溶液の cc 数

b : 空試験に要した $N/10$ 塩酸溶液の cc 数

f : $N/10$ 塩酸溶液のファクター

S : 試料の重量 (g)

A : モノメチルアミン付加量実測値

B : (I)式から算出されるモノメチルアミン付加量計算値

2. ヨウ素価法 (I.V. 法と略す)

武井らの報告した方法²⁾に従って測定したが、特に反応時の温度および時間は規定条件になるように注意した。この場合も実測値の計算値に対する百分率をもって、ケテンダイマー含有率 (%) とした。

実験結果および考察

1. MMA 法に関する予備実験

試料であるアルキルケテンダイマーおよび試薬の溶剤として、いかなるものが適当であるか決定する必要がある。滴定において、反応相が乳化状態を呈すると終点の判定が困難になる。したがって、反応相は滴定の終りまで均一相であることが必要である。このためには、エーテル (または四塩化炭素) を試料の溶剤とし、アルコールを試薬 (モノメチルアミンおよび塩酸) の溶媒として使用すればよいことがわかった。アルコールを使用することは、ケテンダイマーとの反応性の点で疑問に考えられたが、アルコールに比べて、モノメチルアミンのケテンダイマーとの反応速度が著しく大きいため、アルコールとの反応性は無視しうることがわかった。

指示薬としては、表-1に示すように、ブロムクレゾールグリーンあるいはメチルレッドのいずれでも使用することができるが、ブロムクレゾールグリーンは変色点の

表-1 粗ヘキサデシルケテンダイマーの指示薬による分析値の差

	ケテンダイマー含有率%	
	メチルレッド	ブロムクレゾールグリーン
1	90.5	89.5
2	90.5	90.3
3	89.7	90.6
4	90.2	90.1

肉眼判定が容易であることからブロムクレゾールグリーンを用いた

方がよい。

試料、試薬の溶剤、指示薬が決定したので表-1において使用した粗ヘキサデシルケテンダイマー (ケテンダイマーの平均分子量は

表-2 流動パラフィン混合試料の実測値と計算値の比較

粗ケテンダイマー	流動パラフィン	ケテンダイマー含有率 (%)	
		計算値	実測値
100.0	0	—	90.1
88.2	11.8	79.5	79.5
71.9	28.1	64.8	64.9
58.3	41.7	52.5	52.3
28.8	71.2	26.0	25.6

509) に流動パラフィンを種々の比率で混合したものについて分析を行ない、実測値と計算値が一致するか否かを調べた。表-2に示された実測値と計算値とは、よく一致している

ので、予備実験的

な検討を終えて、以下純アルキルケテンダイマーの分析、MMA 法と I.V. 法との分析値の比較などによって本定量法の正否を確認することとした。

2. 純アルキルケテンダイマーの分析

カプロン、カプリル、カプリン、ラウリン、パルミチン、ステアリンなどの各脂肪酸クロリドを脱水ベンゼンに溶解し、トリエチルアミンを反応させて、それぞれ対応するアルキルケテンダイマーを合成した。オクチルケテンダイマー以下のものは分留して、その定留分を採り、デシルケテンダイマー以上のものはアセトンで再結晶して、純アルキルケテンダイマーを得た。脂肪酸クロ

表-3 脂肪酸クロリドの沸点

酸クロリド	沸点 (°C/mmHg)
カプロン	90.0~90.6/98
カプリル	63.0~63.8/5.3
カプリン	93.2~93.8/1.6
ラウリン	106.0~110.0/1.3
パルミチン	168/5
ステアリン	177.5~183.0/2.8~3.8

リドの沸点を表-3に、また純アルキルケテンダイマーの性状および MMA 法による分析結果を表-4に示す。表-4の実験結果の中でヘキシ

表-4 アルキルケテンダイマーの性状および分析結果

ケテンダイマー	沸点 (°C/mmHg) または融点 (°C) カッコ内は文献値 ⁴⁾	n_D^{25}	メチルアミン付加量 mg/g		純度 (%)
			実測値	計算値	
ブチル	99~100/2.0(127~129/10)	1.4475(1.4478)	159.3	158.2	100.7
ヘキシル	142/3.1(132~133/2)	1.4519(1.4489)	123.1	123.1	100.0
オクチル	172/1.9(—)	1.4550	100.0	100.7	99.4
	24.0~24.9(—)				
デシル	40~41(41~42)	—	84.4	85.2	99.1
テトラデシル	58~59(57~57.9) ²⁾	—	65.3	65.1	100.3
ヘキサデシル	62.1~63.2(62~63)	—	58.0	58.3	99.5

ルケテンダイマーの屈折率が文献値⁴⁾ 1.4489 との差が大きい、他の測定値はすべて文献値とほぼ一致した値を示しており、また MMA 法によって分析した結果はすべて計算値と非常によく一致している。この結果から炭素数 4~16 のアルキル基を持つケテンダイマーに対して MMA 法は正しい分析結果を与えることが確認された。

3. MMA 法と I.V. 法の比較

アルキルケテンダイマーの分析に MMA 法を適用することができ、正しい分析結果が得られることが明らかになったので、つぎに実験計画法に従って I.V. 法との比較を行なった。

試料の純度すなわち試料中の不純物の有無によって、分析結果による差が生ずるか否かをみるために、純テトラデシルケテンダイマーと粗ヘキサデシルケテンダイマーを分析試料とした。I.V. 法の場合は温度、時間などが分析結果に影響を及ぼす因子になると報告されているので、本実験では臭素との反応時間は 30 sec とし反応温度を要因にとった。計画に採り上げた要因、水準は表-5 に示すとおりである。

表-5

A 分析法	(A ₁) I.V. 法	(A ₂) MMA 法
B 試料	(B ₁) 純テトラデシル	(B ₂) 粗ヘキサデシル
C 温度	(C ₁) 10°C	(C ₂) 20°C
	R ₁ , R ₂ は繰返し	

実験結果を表-6に示す。数値はケテンダイマーの含有率(%)である。

表-6 実験計画法による MMA 法と I.V. 法の比較

		A ₁		A ₂	
		C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
R ₁	B ₁	99.3	100.2	100.8	100.8
	B ₂	89.2	89.0	89.4	89.7
R ₂	B ₁	101.1	100.7	99.5	100.0
	B ₂	88.9	89.9	89.4	89.9

表-6の結果について分散分析を行なっても、試料間の有意差が認められるだけであって、両分析法による分析値には差がなく、その平均値は表-7に示すようにほとんど

表-7

ケテンダイマー	I.V. 法 (%)	MMA 法 (%)
純テトラデシル	100.2(+)-0.7	100.3(+)-0.7
粗ヘキサデシル	89.3±0.7	89.4±0.7

表-8 各種アルキルケテンダイマーについて I.V. 法と MMA 法の比較

ケテンダイマー	I.V. 法 (%)	MMA 法 (%)
ブチル	94.2	100.7
ヘキシル	91.7	100.0
オクチル	94.5	99.4
デシル	98.2	99.1
テトラデシル	100.2	100.3
ヘキサデシル	98.4	99.5

ど一致している。以上のような結果が得られたのでつぎに表-4に記した各種のアルキルケテンダイマーについても両分析法による測定を行なって、その分析値を比較した。結果を表-8に示す。

表-8の結果が示すように、デシルケテンダイマー以上のものはほとんど一致した値であるが、オクチルケテンダイマー以下のものでは I.V. 法は著しく低い値を示す。

4. 反応機構について

前述したように、アルキルケテンダイマーと第一アミンとの反応は、アルキルケテンダイマー 1 mol とアミン 1 mol とが反応するものと考えられているが、ダイマー 1 mol とアミン 2 mol との反応であるとする説もある。本分析を実施する条件においても後者の反応が起こるものとすれば、分析結果に著しい影響を及ぼすことになるので、これらの点を確認するためにモノメチルアミン付加物について窒素含有率を測定した。

表-9 モノメチルアミン付加物の窒素含有率

ケテンダイマー	窒素含有率(%)		
	実測値	計算値 (1:1 mol 比による)	計算値 (1:2 mol 比による)
ブチル	6.0	6.2	10.8
ヘキシル	4.8	4.9	8.9
オクチル	4.2	4.1	7.6
デシル	3.4	3.5	6.6
ヘキサデシル	2.3	2.5	4.7

モノメチルアミン付加物はつぎのようにして合成した。すなわちモノメチルアミンを四塩化炭素に溶解して 2 N の溶液とし、これをアルキルケテンダイマーのエーテル溶液にアルキルケテンダイマー 1 mol に対してモノメチルアミン 2 mol の比で添加した。1 hr 以上放置した後、減圧下で溶剤および過剰のモノメチルアミンを除去してアミン付加物を得た。

表-4に記した各種のアルキルケテンダイマーについてモノメチルアミン付加物を合成し、その窒素含有率を測定した結果を表-9に示す。

表-9の実験結果からみると、実測値はアルキルケテンダイマー 1 mol とモノメチルアミン 1 mol の反応による計算値とよく一致している。したがって少なくとも分析を実施する条件ではダイマー 1 mol とアミン 1 mol の反応のみが起こると考えられる。

結 論

1. 純アルキルケテンダイマーを合成し、モノメチルアミンによる容量法で分析した結果、計算値と一致した値を示した。

2. デシルケテンダイマー以上の場合には、モノメチルアミンによる容量法とヨウ素価法とはほとんど一致した分析値を示すが、オクチルケテンダイマー以下の比較的低級のダイマーの場合には、ヨウ素価法はかなり低い値を示す。

3. 分析を実施する条件においてはアルキルケテンダイマーとモノメチルアミンとの反応は、1 mol 対 1 mol

の反応が起こっていることを確認した。

4. 上記結論からモノメチルアミンによる容量法はアルキルケテンダイマーの分析法として適用しうるものとする。

終りに本稿の発表を許可せられた日本油脂株式会社阿部社長に謝意を表します。

(昭和33年9月30日受理)

文 献

- 1) S. Piekarski, *Compt rend.*, **238**, 1241 (1954)
- 2) 武井, 村井, 赤染, 工化, **60**, 1271 (1957)
- 3) 小田, 岡田, 工化, **59**, 1124 (1956)
- 4) J.C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2444 (1947)

愛媛県産シナ・キリ油の化学的研究 (第3報)

光電光度法によるスルファニルアミドの定量法

品 川 孝 雄*・中 島 敏 彦*

Chemical Studies on the Seed Oil of *Aleurites Fordii*

Hemsl Cultivated in Ehime Prefecture. III.

Spectrophotometric Determination of Sulfanilamide

Takao SHINAGAWA and Toshihiko NAKAJIMA

1. 緒 論

この研究は次報「油キリ種子のコエンチーム・A の確認および定量」におけるスルファニルアミド (sulfanilamide) (以下 Sa と略記す) の定量のために行なったものである。アセチル基のみならず広くアシル基転移の cofactor としてのアセチルコエンチーム・A (以下アセチル CoA, または $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\sim\text{CoA}$ と略記す) の活性を定量する方法にはつぎの3つの方法が用いられている。

1. 芳香族アミンのアセチル化法¹⁾

2. α -ケトグルタル酸デヒドロゲナーゼ法²⁾

3. ホスホトランスアセチラーゼ法³⁾

ATP: アデノシントリリン酸, AMP: アデノシンモノリン酸, PP: ピロリン酸, DPN: ジホスホピリジンスクレオチド。

1の反応を接触するアセチル給体およびアセチル受体系の酵素は鳩肝, 牛肝などの水溶部に含まれ, この溶液を酵素液として, ATP, 酢酸の存在下で Sa のアセチル化を行なうと CoA 量に応じてアセチル化が進み遊離のアミドが減少する。残存するアミドを Bratton-Marshall⁴⁾法で定量し, CoA の定量化に Kaplan, Lipmann が応用したものである。2の反応は Von Korff によって報告されたものである。DPN-H を光電分光光度法で測定し, その値から CoA を求めているが, この方法は DPN, α -ケトグルタル酸デヒドロゲナーゼ, およびサクシニル CoA-デアシラーゼなどの調製を必要とするので一般的ではない。3は Stadtman らによって発表されたものでアセチルリン酸がホスホトランスアセチラーゼと CoA の存在下でヒ酸分解され, その減少量をアセチルヒドロキサム酸誘導体として定量している。

1の改良法として Handschmacher⁵⁾は Sa の代りに *p*-アミノアゾベンゼンを, Mahler⁶⁾らは *p*-ニトロアミノベンゼンを, Rosenthal⁷⁾はヒスタミンを, 照井⁸⁾は鳩肝酵素液の代りに酵母抽出液をそれぞれ使用する方法を報告した。われわれは Bratton-Marshall 法の *N*-(1-ナフチル)-エチレンジアミンジヒドロクロリドの代りに 8-オキシキノリン (以下 Oxine と略記す) を用いて Sa の定量を試みて満足すべき結果を得たのでここに報告す

* 愛媛大学農学部 (松山市榑味町)

College of Agriculture, Ehime University