天然油脂中に存在するエポキシ脂肪酸 (1)

UDC
547.47 : 547.915

Epoxy Fatty Acids in Natural Oils. 1.

武 田 円 実*・外 山 修 之**
TAKEDA Maromi · TOYAMA Yoshiyuki

1. 緒 言

天然産の油脂中に存在する脂肪酸のうちでカルボキシル基以外に酸素原子を含む脂肪酸 (Oxygenated fatty acid) として最もよく知られているのはヒマシ油中のリシノール酸である。このリシノール酸の構造が一般的に受け入れられるようになったのは Goldsobel¹⁾ の研究に基づくものであって、リシノール酸の構造が 12-ヒドロキシオクタデカ-9-エン酸であると "Beilstein" に記録されたのは 1901 年のことである²⁾。その後、油脂化学分野においても、新しい分析法や分離法が開発され、天然に存在する脂肪酸の単離とその構造の確認に多くの努力が払われてきた。

天然に成育する動植物の種類はいずれも数十万種におよび、その発育過程においては油脂の合成や代謝が行なわれているから、すべての種類の動植物物中に含まれている脂肪酸の構造を明らかにすることは全く困難な仕事である。しかしながら化学の発達につれて従来主として用いられてきた単なる化学的な操作のみによる脂肪酸の構造研究から、物理的、化学的な分析確認技術の発達の助けを借りて、より正確にそして迅速に研究が進められるようになってきた。分離技術としては溶剤への分配係数の差を利用する分配分別法、溶解度の差を利用する低温溶剤結晶法、各種クロマトグラフ法、精密分別蒸留法、尿素分別法などや、さらに最近に至って特にガスクロマトグラフ法が開発された。分離した成分の確認法としては、紫外線吸収スペクトル法、赤外線吸収スペクトル法、近赤外線吸収スペクトル法、核磁気共鳴スペクトル法、X線回折法などが確立され、その測定機器の進歩普及により脂肪酸を構成する各原子間の物理化学的特長を直接測定確認できるようになった。もちろん、これらの

測定法は化学的な諸反応による裏付けまたはその組み合わせによって、さらに有利な研究の武器となったのである。このような背景のもとに、すでに研究されて構造が推定されていた脂肪酸や構造の不明な脂肪酸あるいはまったく知られていなかった構造をもつ脂肪酸が多数研究され、その構造が明らかにされた。これらの脂肪酸中にはエポキシ基、ヒドロキシ基をもつ脂肪酸や珍らしい不飽和脂肪酸が発見されたが、ここではエポキシ油に焦点を合わせて述べてみたい。

油脂が合成樹脂の分野に用いられるようになったのはアルキド樹脂が工業化されてからであるが、それまでは乾性油が塗料分野において全く重要な役割を果たして来た。しかしながら化学工業の発達によって塗料原料としての油脂の地位は以前ほど優勢でなくなったが、天然に存在するグリセリドを大いに利用しようという努力も払われ、エポキシ化油やウレタン樹脂などへの利用が注目をあびるようになった。多くの研究者により、不飽和脂肪酸鎖を含む油のエポキシ化が研究され、合成樹脂用可塑剤として工業的に使用されている。またこのエポキシ化油とアミンによる縮合生成物はペイント、ワニス、ラッカー、印刷インキ、接着剤などに利用しうるのであろうと報告されている。このように今まで知られなかった反応性に富む官能基を含む油脂が発見されこれが工業用原料として利用されるならば、合成樹脂原料として塗料分野にも利用されるであろう。

一方、油脂化学の進歩によって天然に産する脂肪酸の成分研究も広範囲に行なわれ、1952 年に Gunstone³⁾ により *Strophanthus sarmentosus* の種子油がヒマシ油に含まれるリシノール酸の異性体である 9-ヒドロキシオクタデカ-12-エン酸を含有することが発見されたのが契機となり、過去においてヨウ素価、ケン化当量やアセチル価だけに基づいて確認された Oxygenated fatty acid の構造に疑いがもたれ多数の油が再研究された結果、天然にもエポキシ脂肪酸を含む油脂の存在が明らか

昭 37.6.4 受理

* 日清製油株式会社研究開発部

** 東洋大学工学部応用化学科

になったのである。エポキシ酸の性質、製法、反応などについては Kaufmann⁴⁾の総説を参照されたい。

2. 天然に発見されたエポキシ酸

2.1 ベルノリン酸 Vernolic acid (12:13-エポキシ-9-オクタデセン酸)

ベルノリン酸は最初に見出された天然に産するエポキシ酸である。Vernonia anthelmintica (Willd), syn. Serratula anthelmintica (Roxb) および Conyza anthelmintica (Linn.) は菊科に属し, purple fleabane (ムラサキイヌジウギク) として知られ, インド全土に成育する背の高い丈夫な多葉性一年植物である。この種子油の化学的な研究は Kesava-Menon⁵⁾, Vidyarthi と Mal-ly⁶⁾, Majumdar⁷⁾ および Vidyarthi⁸⁾ により報告されている。これらの研究者は種子油のアセチル価が高いことと旋光性のあることに注目し, 成分脂肪酸中にミリスチン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸の他にベルノリン酸が存在することを報告している。Vidyarthi⁸⁾ はベルノリン酸が 63.6% 含まれ, その構造は 11-ヒドロキシオクタデカ-9-エン酸 (11-ヒドロキシ-9-オクタデセン酸) であると報告した。

1954 年に Gunstone⁹⁾ は Vidyarthi がリノール酸の異性体である 11-ヒドロキシオクタデカ-9-エン酸を含むと報告した Vernonia anthelmintica の種子油を再検討した。

インドで採集された V. anthelmintica の種子は小さな緑褐色の弾丸形であり, 石油エーテルで抽出して 0°C で固化する緑色粘稠油 (26~27%) を得た。この油はケン化当量 322.9, ヨウ素価 107.6, 不ケン化物 7.9%, 遊離脂肪酸 26.4% (エポキシオレイン酸として), エポキシンド 67.1% (エポキシグリセリドとして) であった。予

備実験で脂肪酸をメチルアルコール性塩化水素で処理するとクロル・ヒドロキシエステルの生成による低当量生成物を得, 一方濃硫酸を含むメチルアルコールでは高当量のヒドロキシ・メトオキシエステルを与えたことからエポキシ酸が含まれることが明らかとなった。

V. anthelmintica の種子油を酢酸と 7 時間煮沸し, 生成物をアルコール性水酸化カリウムでケン化し, 不ケン化物を除いた後酸分解と抽出によって, エポキシグリセリドとして油に存在する物質に相当するジヒドロキシ酸を分離した。この脂肪酸をメチルエステルとし無水酢酸でアセチル化物を得た。このメチルエステルとそのアセチル化エステルをケン化してアセチル価を求めたところ 209.1 であり, そのエステルはジヒドロキシオクタデセン酸メチルを 72.6% 含んでいた。

石油エーテル (沸点 40~60°C) と含水メタノールを用いて, エポキシ化物 [I] (図-1 参照) の加水分解後得られた脂肪酸を分配分別し, 石油エーテル層と含水メタノール層を分離した。メタノール抽出液を石油エーテルで 2 回再抽出し, さらにメタノール抽出を 3 回行ない 7 つのフラクションに分けた。ジヒドロキシ酸の大部分はメタノール抽出部に濃縮された。石油エーテル-含水メタノール分配分別で得たジヒドロキシ酸濃縮物をエーテルと石油エーテル (1:1) から再結晶して純粋な 12:13-ジヒドロキシオクタデセン酸 [II] (融点 53~54°C, p-ブロモフェナシルエステルの融点 72~74°C) を容易に得た。水酸化カリウムエチレングリコール溶液中で 180°C, 1 時間異性化を行なったが, 12:13-ジヒドロキシ酸は 234 mμ に共役ジエン酸の吸収を示さなかった。ジヒドロキシ酸濃縮物を亜硝酸で処理してトランス酸を得, それを数回再結晶したものの融点は 67.5~69.5°C, その p-ブロモフェナシルエステルは 84.5~86°C であった。また

図-1

ジヒドロキシ酸の水素添加生成物をクロロホルムまたは酢酸エチルから再結晶して 12:13-ジヒドロキシステアリン酸 (融点 95~96°C) を得た。これと 9:10-ジヒドロキシステアリン酸 (91~93°C) との混融点は 83~86°C に下った。シス-不飽和ジヒドロキシ酸とその飽和酸は両者ともわずかながら左旋性を示した。

これらの結果から, *V. anthelmintica* の種子油中にはエポキシ酸が存在し, その相当するジヒドロキシオクタデセン酸はシス形であることが明らかとなった。さらに図-1に示したように酸化分解を行ないその生成物の融点, 元素分析およびその誘導体の融点などから構造の確認がなされた。過ヨウ素酸で 12:13-ジヒドロキシステアリン酸〔Ⅲ〕を処理すると, 揮発性アルデヒドと固体のアルデヒド酸 ($C_{12}H_{22}O_3$) を生じた。後者を石油エーテルから再結晶を繰り返して融点 60~62°C の 11-ホルミルウンデカン酸〔Ⅹ〕を与え, さらに過マンガン酸カリウムで酸化し, 酢酸エチルから再結晶して融点 124~126°C のドデカンジオン酸〔Ⅹ〕(純品との混融で 125~127°C) を得た。12:13-ジヒドロキシオクタデセン酸〔Ⅱ〕も同様に過ヨウ素酸で酸化分解し, 水蒸気蒸留留出物の 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンを得た。その融点は 102.5~104°C でヘキサナールの文献値 104°C に近く, 元素分析値は理論値に近似していることからヘキサナール〔Ⅳ〕であることを確認した。また不揮発性物質は融点 65~66°C, 紫外線吸収スペクトルで 224m μ に吸収極大を示し, その 2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンは融点 81.5~83°C, $C_{18}H_{34}O_6N_4$ の元素分析値を示し, エタノールから再結晶して濃橙色の結晶を与えた。これらの事実は 11-ホルミルウンデカ-10-エン酸〔Ⅴ〕であることを示した。〔Ⅱ〕を酢酸中で過マンガン酸カリウムにより酸化して生じた一塩基酸と二塩基酸を水蒸気蒸留で分離し, 揮発性酸の減圧蒸留で少量の初留を得たが, これはおそらく酢酸であり, 残部は単一フラクションとして蒸留した。この *p*-ブロモフェナシルエステルの融点は 70~71°C であり, 元素分析値も $C_{14}H_{17}O_3Br$ に近似し, *n*-カプロン酸エステルとの混融で融点降下を認めなかった。不揮発性物質を酢酸エチルから再結晶して得た二塩基酸の融点は 103~106°C でアゼライン酸との混融で融点降下を示さなかった。

以上の実験結果からジヒドロキシ酸〔Ⅱ〕は 12:13-ジヒドロキシオクタデカ-9-エン酸であることがわかった。しかしながらこの結論と矛盾する唯一の点は〔Ⅱ〕の過ヨウ素酸酸化生成物として, 本来ならば 11-ホルミルウンデカ-9-エン酸が生ずるはずであるが実験では 11-ホルミルウンデカ-10-エン酸〔Ⅴ〕を見出したことである。

この説明として Gunstone は往々二重結合の共役化への移動が起るけれどもその場合は一般的にアルカリ性の条件であり, 過ヨウ素酸酸化のようなごくおだやかな条件下で二重結合の移動が起るといふ報告はないが, この場合には二重結合の移動が起ったものと考えている。

以上のべたように Gunstone の研究によって, *V. anthelmintica* の種子油脂脂肪酸中に存在するペルノリン酸は自然界に初めて発見されたエポキシ脂肪酸—12:13-エポキシオクタデカ-9-エン酸—であることが明らかにされた。ペルノリン酸の構造がさきに示した Vidyarthi の 11-ヒドロキシオクタデカ-9-エン酸と異なった結果を得たのは, Vidyarthi のペルノリン酸メチルエステルの調製中に, エポキシ酸がかなり変化したと考えられることと, その酸化生成物として生じた 2-ヒドロキシノナン酸は酸化で生じたのではなく, 劣化が確かに起ったことに基づくものであろう。

V. anthelmintica 油のエポキシ酸についてのべたが, この種子油の脂肪酸組成は石油エーテルと含水メタノールで分別した石油エーテル部脂肪酸 (18%) をメチルエステルとして精密分留して求めた結果, 表-1 に示したとおりであった。

表-1 *V. anthelmintica* 種子油の成分
脂肪酸 (重量%)

	飽 和 酸					不 飽 和 酸		
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	オレイ ン酸	リノール 酸	ペルノ リン酸
Gunstone ⁹⁾	—	0.53	51.5	—	—	6.0	16.5	72.0
Vidyarthi ⁸⁾	痕跡	7.57	36.0	痕跡	痕跡	5.8	9.8	63.6

Bharucha と Gunstone はエポキシ酸やヒドロキシ酸の新しい定量法の研究で *V. anthelmintica* 種子油中に 73.9% のペルノリン酸が存在することを明らかにした¹⁰⁾。さらに, 彼らは *Cephalocroton cordofanus* (Mull-Arg.) の種子油中にもペルノリン酸の存在を示した¹¹⁾。この *C. cordofanus* 種子油については Henry と Grindley¹²⁾ がスーダンのカン木から採集しその脂肪酸中にリシノール酸またはその異性体が存在するとして報告があるだけである。

Bharucha と Gunstone は *C. cordofanus* の種子から石油エーテルを用いてソックスレー抽出器で油を抽出し 0°C に保つと固化する緑褐色油を 32.7% の収率で得た。この油の性状は表-2 のとおりである。

C. cordofanus 種子油の成分脂肪酸の定量はさきへのべた報告¹⁰⁾の方法に基づいて求められた。この方法を簡単に説明すると油をまず酢酸で処理し, アルコール性水

表-2

	B & G ⁽¹⁾	H & G ⁽²⁾
ヨウ素価	91.4	91.4
ケン化当量	304.9	304.1
遊離脂肪酸 ^a (%)	6.8	0.9
不ケン化物 (%)	1.2	0.9
旋光度 α_D	+3.4° (16.5°C) ^b	+2.70° (23°C) ^c
ニポキシ シド { グリセリドとして	61.7重量%	—
脂肪酸として	59.2重量%	—

a, オレイン酸として b, 酢酸溶液 20cm 管

c, 溶媒不明 20cm 管

酸化カリウムでケン化した後、混合脂肪酸とした。この操作によってすべてのエポキシ酸は相当するジヒドロキシ酸になり、この混合脂肪酸を石油エーテルと 80% メタノールで分配分別し、メタノール中に溶けている脂肪酸を石油エーテルで繰り返し抽出した。石油エーテル抽出部は合し、1g 当り 10 ml のメタノールから -20°C で再結晶した。表-3 に示したように、フラクション A をメチルエステル化後蒸留し、フラクション B はメチルエステル化とアセチル化後蒸留し、フラクション C はそのアセチル化前後のケン化当量からジヒドロキシオレイン酸含量を算出した。フラクション C の残りの少量のジヒドロキシ化物でないものは石油エーテル可溶物と同じ組成をもつものであった。フラクション A と B からは普通の方法でその脂肪酸組成を計算すると表-3 のようになった。

表-3 C. cordofanus 種子油の脂肪酸組成

脂肪酸の分離	重量 (g)	重量 (%)	ヨウ素価
フラクション { 石油エーテル抽出物 A { -20°C でメタノール 不溶	9.0	5.9	7.7
フラクション { 石油エーテル抽出物 B { -20°C でメタノール 可溶	36.9	24.1	140.6
フラクション { メタノール C { 抽出物	107.1	70.0	91.3

フラクション A と B の蒸留

番号	重量 (g)	ヨウ素価	ケン化当量
A 1	2.01	0.9	271.7
A 2	2.11	3.0	276.9
A 3	1.92	7.6	293.6
A 4	1.26	6.5	298.2
A 5	1.48 ^a	10.9	273.6
B 1	2.84	101.3	289.3
B 2	2.73	140.7	293.5
B 3	2.86	143.2	294.7
B 4	2.98	144.7	294.7

B 5	2.82	144.3	295.2
B 6 ^b	2.76	142.9	293.7
B 7	3.11	142.5	295.0
B 8	2.50	141.5	293.3
B 9	2.88	138.1	294.4
B10	1.98	125.2	290.7
B11 ^c	3.27	88.8	245.4

a このフラクション 1.279g は不ケン化物 0.194g を含む。

b B6 酸はヨウ素価 151.5

 $E_{10}^{1\%}$ (180°C/60分 異性化) 234m μ =598268m μ =5.5

c このフラクション 2.443g は不ケン化物 0.573g を含む。

フラクション C

アセチル化前のエステルのケン化当量=326.1, アセチル化後=141.5; これから算出したジヒドロキシオレイン酸の含量=93.5重量%, 6.5% はその他の酸と不ケン化物。

脂肪酸組成

	A	B	C	合計	重量 %	モル %	重量 %*
パルミチン酸	2.54	0.69	0.48	3.71	3.8	4.4	3.9
ステアリン酸	2.28	—	0.34	2.62	2.6	2.8	2.8
アラキジン酸	0.61	—	0.09	0.70	0.7	0.7	0.7
オレイン酸	0.31	7.79	1.21	9.31	9.4	10.0	9.8
リノール酸	—	14.18	2.13	16.31	16.5	17.8	17.1
ジヒドロキシ オレイン酸	—	0.80	65.45	66.25	67.0	64.3	3.7
エポキシオレ イン酸	—	—	—	—	—	—	62.0
不ケン化物	0.16	0.64	0.30	1.10	—	—	—

* 直接定量したエポキシオレイン酸グリセリド含量 (60.9モル%) はジヒドロキシオレイン酸量 (64.3モル%) より少ない。この差はもともと存在する幾分かのジヒドロキシオレイン酸によるものと考えられる。最終列は重量で表わした原脂肪酸組成である。

石油エーテルと 80% メタノールを用いてのエポキシ酸の分配分別による単離は成功しなかったが、さきに説明した⁹⁾ *V. anthelmintica* 種子油の場合と同様にジヒドロキシオレイン酸を確認した。また、エポキシ酸を erythro-ジヒドロキシオレイン酸にかえ、酸化分解やトランス酸への転換などから、この種子油の主要脂肪酸はシス-12:13-エポキシオレイン酸であることを明らかにし、また、エポキシ酸の加水分解により生ずる threo-12:13-ジヒドロキシオレイン酸の存在を *p*-ブロモフェナシルエステルとして確認した。

Clopton ら¹³⁾ は 1948 年に Okra (*Hibiscus esculentus* L.) 種子油の脂肪酸組成を研究し、C₁₈~C₂₀ 脂肪酸メチルエステルフラクションのヨウ素価の高いことから幾分

かのガドレイン酸またはガドレニン酸の存在を示し、またアルカリ異性化後の紫外線吸収スペクトルから Okra 種子油のリノール酸中には二重結合の位置が離れている異性体が存在することを示唆した。しかしながら Chisholm と Hopkins¹⁵⁾ は Okra 種子油の脂肪酸を調べ、12:13-エポキシオレイン酸が存在することを明らかにした。ゼニアオイ科の植物は油を含む種子を生ずるが現在ワタ (*Gossypium sp.*) の種子だけが油脂原料として工業的に利用されている。しかしながら Okra はワタに適していない地域に育成し得るから油実作物として利用が考えられる。彼らは実験に White Velvet と Perkins Mammoth Long Pod という2種を用いた。種子を粉碎し、石油エーテルで抽出した油の性状は表-4のとおりであった。

表-4 Okra 種子油の性状

	White Velvet	Perkins Mammoth Long Pod
種子の油分 (10%水分における)	12.4	16.9
ヨウ素価	85.4	93.5
ケン化価	194.5	192.7
不ケン化物%	0.7	0.7
アセチル価	—	7.8
オキシラン酸素%	—	0.2*
過酸化価	—	5.6
酸価	0.7	1.0
ハルフェン試験	陽性	陽性
屈折率 25°C	—	1.4699

* Swern¹⁴⁾ の方法 (分析の項参照)

Perkins 種の油をケン化し、不ケン化物を除いた脂肪酸を得、塩化水素を触媒としてメチルエステル化しメチルエステルに変え、精密蒸留して通常の C₁₆ と C₁₈ フラクションを捕集した。C₁₈ と C₂₀ エステルの普通の蒸留温度でかなりの部分が留出してきた。このフラクションはアセチル価がかなりあり、したがって含酸素脂肪酸を含むものと考えられた。またエポキシ酸を除いたものの分留結果についても比較検討された。だから、新鮮な Okra 油をさききのべた Gunstone⁹⁾ の方法で処理し、エポキシ酸またはヒドロキシ酸をアセチル化後加水分解して不ケン化物を除いた混合脂肪酸を得た。この脂肪酸を石油エーテルに溶かし、含水メタノールで分配分別し、メタノール抽出液から含酸素脂肪酸粗製物 (原油に対して約4%) を得、-30°C でアセトンおよび常温で石油エーテル-エチルエーテル (3:1) から再結晶した生成物は融点 53.5~54.5°C、当量 316.4; OH, 10.85; C, 68.99;

H, 11.05 (ジヒドロキシオクタデセン酸 C₁₈H₃₄O₄ の理論値は当量 314.4; OH, 10.82; C, 68.75; H, 10.89) であった。ヨウ素価は 103.0 で二重結合1つの計算値よりも幾分高いが、これはヨウ素が OH 基と反応して幾分吸収されたためである。このヒドロキシ酸の構造を決定するため酢酸溶媒中で過マンガン酸カリウムにより酸化分解し、酸化分解物から融点 104~106°C のアゼライン酸とカプロン酸 (*p*-フェニルフェニルエステル、融点 64~65°C として同定) を確認した。また水素添加によって融点 96.5~97°C のジヒドロキシステアリン酸を与えた。この過マンガン酸-過ヨウ素酸による酸化分解ではドデカンジオン酸 (融点 127°C、当量 115.8、理論値 115.2) を確認した。このような結果から初めのジヒドロキシ酸は 12:13-ジヒドロキシ-9-オクタデセン酸 (12:13-ジヒドロキシオレイン酸) であることが明らかとなったが、さらにこの確認には Gunstone から提供された試料との混融試験でも確かめられた。ジヒドロキシ酸の一部はアルカリ性過マンガン酸カリウムで水酸化し、融点 164°C のテトラヒドロキシステアリン酸が得られたが混融試験により、erythro-9:10-threo-12:13-テトラヒドロキシステアリン酸であることが証明された。

さらにエポキシ基の同定のために核磁気共鳴スペクトルが用いられた。オレイン酸とリノール酸に過酢酸を反応させて、9:10-エポキシステアリン酸と 12:13-エポキシオレイン酸をそれぞれ調製し、低温アセトン分別により精製した。このように調製した2つのエポキシ酸、Okra 油およびオレイン酸の核磁気共鳴スペクトルを測定した結果は図-2 および図-3 に示したとおりであった。主要な CH₂ シグナルを 0 にした 60 サイクル/秒付近のシグナルはエポキシ基に基づくものであり、Okra 油のスペクトルには明らかにこのシグナルが存在し、エポキシ

シグナルは次のように指定される。A; 二重結合; B, グリセリン残基; C, エポキシ基; D, 二重結合に隣接するメチレン基; E, 他の全 CH₂ 基; R, クロホルム対照シグナル。

図-2 Okra 種子油 (Perkins 種) の核磁気共鳴スペクトル

シグナルは図-2と同様

図-3 Okra 種子油と比較試料の核磁気共鳴スペクトルで観察されたバンド

基が確認された。

Okra 油がハルフェン試験で赤色になることは知られているが、エポキシ基がハルフェン試薬 (CS_2) に影響するかどうかを知るために種々な試験が試みられた。リノール酸から調製された 12:13-エポキシオレイン酸は淡褐色を示すが、陽性反応ではなかった。エポキシステアリン酸とジエポキシステアリン酸は黄色となるが 12:13-ジヒドロキシオレイン酸は無色であった。このことからエポキシ酸やヒドロキシ酸はハルフェン反応には陰性であることが明らかにされた。

ジヒドロキシオレイン酸の収率が 1 回の再結晶後、油の重量の約 2.5% (White Velvet 種は 3.8%) であったことから、ジヒドロキシオレイン酸の先駆物質がエポキシオレイン酸であるとして Perkins 種中のエポキシ酸含量は全脂肪酸に対して約 3% であり、油のエポキシ価から計算するとエポキシ酸含量は 3.9% であった。蒸留と分析データから計算した脂肪酸組成は表-5 に示したとおりであった。

表-5 Okra 種子油の脂肪酸組成 (全脂肪酸%)

9-ヘキサデセン酸	0.6
パルミチン酸	29
リノール酸	39
オレイン酸	23
ステアリン酸	2
12:13-エポキシオレイン酸	3
アラキジン酸	<1
その他 (未確認)	3

以上のように Okra 種子油中には C_{20} 酸 (アラキジン酸) が少量存在することが見出されたけれども、エイコセン酸は検出されなかった。Clopton らが示唆した二重結合の位置がリノール酸と異なる脂肪酸というのはおそらくエポキシ酸またはその反応生成物であろうと考えられた。核磁気共鳴スペクトルの結果やその他の分析結

果からゼニアオイ科 (*Malvaceae*) の種子油である Okra 油中にも、12:13-エポキシオレイン酸が少量存在することが明らかになった。

Hopkins と Chisholm はさらに、ゼニアオイ科に属する数種の予備試験において、Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) の種子油が他のものよりエポキシ含量が高いことを知り研究を行なった¹⁶⁾。Kenaf 油についてはすでに Bauman¹⁷⁾により脂肪酸組成が、Lewy¹⁸⁾により油の特数とその生産および用途について報告されている。

Hopkins と Chisholm が研究した *Hibiscus cannabinus* L. var. *cubano* の種子はキューバで得られたもので、油はその種子を粉碎し、石油エーテルで抽出された。種子の含油量は 10% 水分で 15.0% であり、油の特数は表-6 に示したとおりであった。

表-6 Kenaf 種子油の性状

ヨウ素価	100.2
ケン化価	192.1
不ケン化物 (%)	1.0
酸価	1.3
過酸化価	2.1
アセチル価	12.3
オキシラン酸素 (%)	0.38*
屈折率 n_D^{25}	1.4717
ハルフェン試験	陽性

* Swern の方法¹⁴⁾

油をアセチル化後ケン化してエポキシ酸をジヒドロキシ酸に変え、Gunstone の方法⁹⁾により溶剤分配分別を行なってジヒドロキシ酸濃縮物を得、さらに再結晶により融点 52~54°C の threo-12:13-ジヒドロキシオレイン酸 (油に対して約 3%) が得られた。これは純物質との混融で融点降下を示さなかった。油をアセチル化せずにケン化し上と同様な分配分別したが、固体のヒドロキシ酸は得られなかったことから、原油中のジヒドロキシ酸 (遊離またはグリセリドとして) 含量は無視し得るものであった。ジヒドロキシオレイン酸を水素添加すると、threo-12:13-ジヒドロキシステアリン酸 (融点 96.0~96.5°C) のみを与えることが純物質との混融で確かめられた。また 12:13-エポキシオレイン酸を単離するため新しく抽出した油を室温でケン化し、不ケン化物を除いた脂肪酸を製取した。この混合脂肪酸は石油エーテルとメタノールで分配分別したがすべての場合に加熱をさけ、溶剤の除去も減圧下に 30°C 以下で行なわれた。メタノール部からエポキシオレイン酸粗製物 (油に対して 3.8%) を得、アセトンから 3 回再結晶して融点 29~30°C の純物質が得られた。このものの元素分析値は C, 72.

89; H, 10.59 (エポキシオレイン酸 $C_{18}H_{32}O_3$ の理論値, C, 73.93; H, 10.88) でハルフェン試験は陰性であった。この脂肪酸を油の場合と同様にアセチル化後ケン化すると threo-12:13-ジヒドロキシオレイン酸を与えた。このように開環によってジヒドロキシオレイン酸を生ずることから、原脂肪酸はシス-12:13-エポキシオレイン酸であることが明らかにされたのである。

Kenaf 種子油の脂肪酸組成は表-7 に示したとおりである。この油はそのグリセリド中に 12:13-エポキシオレイン酸をかなりの量含有している。油中のエポキシ化合物の分析結果は 7% のエポキシ酸含有 (全脂肪酸中に) を示したが、ジヒドロキシ酸にかえ精製して得た収率は 3.6% のエポキシオレイン酸に相当していた。これは分別と再結晶による損失でありエポキシ酸のものと含量は全脂肪酸の 5% を下ることはなく、さきのべた Okra 油 (3%) をしのぐ含量である。

表-7 Kenaf 種子油の脂肪酸組成

9-ヘキサデセン酸	1%
パルミチン酸	19
リノール酸	41
オレイン酸	30
ステアリン酸	2
アラキジン酸	痕跡
12:13-エポキシオレイン酸	5
その他 (未確認)	2
全脂肪酸重量%	

Smith らは *Vernonia anthelmintica* 油からベルノリン酸の単離について報告している¹⁹⁾。粉碎した *V. anthelmintica* (Willd.) の種子から石油エーテルで抽出し、溶剤を窒素ガス気流下に留去して得た油は緑色で、オキシラン酸素 3.5% を含有していた。赤外線吸収スペクトルは 11.85, 12.17 μ に極大吸収を示した。油をアルコール性水酸化カリウムと 30 分間還流し、不ケン化物を除き、希塩酸を滴下して pH 4~5 までに下げ、エーテル抽出して、オキシラン酸素 4.0% を含む混合脂肪酸を得た。この脂肪酸を石油エーテルにとかし、 -10°C に冷却し、表面に浮んだ液体をガラスフィルターで引く操作を 3 回繰り返して、オキシラン酸素 4.6% を含む濃縮物 (収率 57%) とし、この濃縮物を尿素付加分別 (0°C) にかけ、付加部からオキシラン酸素含量 4.8% の濃縮物を得た。さらにこの濃縮物をヘキサン-アセトニトリルで分配分別を行ない、アセトニトリル部をヘキサンで 2 回再抽出し、アセトニトリルを留去してベルノリン酸を得た。 -20°C でヘキサンから再結晶したものは融点 $25\sim 28^{\circ}\text{C}$ の結晶性にとほしい固体で、その元素分析値は C, 73.0; H, 10.

7; オキシラン酸素 5.4% ($C_{18}H_{32}O_3$ の理論値, C, 72.9; H, 10.9; オキシラン酸素 5.4%) であり、 $C_{18}H_{32}O_3$ を単離し得た。

Earle²⁰⁾ らは新しい工業油の発見をめざして菊科植物の種子油脂肪酸を広範囲に研究し、*Vernonia anthelmintica* 種子油はオキシラン酸素から計算したエポキシオレイン酸を 68.0% 含むことを示し、また *Artemisia absinthium* (Wormwood), *Cosmos bipinnatus* (Cosmos), *Cyara carduneulus* (Cardoon), *Heliopsis helianthoides* (Orange sunflower) もエポキシオレイン酸としてそれぞれ 23, 7, 12, 13% 含むことを明らかにした。

Onagraceae に属する *Clarkia elegans* の種子油がオキシラン酸素を 0.54% (エポキシオレイン酸として 10%) 含むことが報告された²¹⁾が、Smith ら²²⁾ は *C. elegans* 種子油中にもベルノリン酸が存在することを明らかにした。彼らはエポキシ酸を不飽和ジヒドロキシ酸にかえ単離しこのジヒドロキシ酸を Gunstone の方法¹⁰⁾を用いて、*Vernonia anthelmintica* の種子油から単離された [II] (図-4 参照) と同一物であることを混融試験、水素添加、酸化分解によって示した。*C. elegans* から単離した [II] の再結晶後に残った母液を注意して、クロマトグラフにかけたが [II] 以外のジヒドロキシ酸の存在を認めず、したがって *C. elegans* の種子油に存在するエポキシ酸はベルノリン酸であることを確認した。

図-4

2.2 コロナリン酸 Coronaric acid (シス-9:10-エポキシ-12-オクタデセン酸)

自然界に存在することが見出された第 2 のエポキシ酸は Smith ら²²⁾ によって報告されている。この新エポキシ酸は *Chrysanthemum coronarium* (Garland chrysanthemum) の種子油中に見出され、その構造はシス-9:10-エポキシ-12-オクタデセン酸であり、コロナリン酸 (Coronaric acid) と命名されたのである。

Chrysanthemum coronarium の種子油は赤外線吸収ス

《*Vernonia anthelmintica* の種子油から調製したもので文献値融点は 53~54°C) との混融で融点は 42~52°C に降下した。このようにして *C. coronarium* 種子油中にはペルノリン酸とは異なるエポキシ酸の存在が認められたがその構造の確認は図-5 に示したように行なわれた。

〔Ⅱ〕の赤外線吸収スペクトルは、2.95 μ に中程度の吸収帯を示しトランス C=C 吸収は存在しなかった。元素分析値は C, 68.6; H, 10.6 ($C_{18}H_{34}O_4$ としての理論値 C, 68.7; H, 10.9) で 0.95 モルの水素を吸収した。〔Ⅱ〕をエチルアルコール溶液中、常温常圧下に酸化パラジウム触媒で水素添加して〔Ⅲ〕粗製物 (融点 83~91°C) を得、クロロホルムから再結晶して融点 93~93.5°C のジヒドロキシオクタデカン酸 (文献値²⁵⁾ 融点 93~94°C) との混融で融点降下を認めなかった。しかしながら、threo-12:13-ジヒドロキシオクタデカン酸〔Ⅺ〕 (文献値²⁵⁾ 融点 95~96°C) とでは著しい降下 (83~93°C) を示した。不飽和ジヒドロキシ酸〔Ⅱ〕を Gunstone の方法にしたがって過ヨウ素酸で酸化分解し、分解生成物を水蒸気蒸留して揮発性アルデヒド〔Ⅳ〕と不揮発性アルデヒド〔Ⅴ〕に分離し、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとした。これらをエタノールから再結晶したものの性状は表-9 のとおりであった。

表-9

	揮発性アルデヒド 〔Ⅳ〕の DPHz*	不揮発性アルデヒド 〔Ⅴ〕の DPHz
外 観	オレンジ色固体	黄色固体
融点(°C)	119~121 (2-ノネナールの DP Hz の文献値 124~124.5)	54~56 (文献値 63~64)
可視部吸収極大	375m μ ($\epsilon=28,650$)	356m μ ($\epsilon=18,320$)
元素分析値	C, 56.2; H, 6.1; N, 17.7 ($C_{15}H_{20}N_4O_4$ の理論値 C, 56.2; H, 6.3; N, 17.5)	C, 54.0; H, 6.4; N, 15.1 ($C_{17}H_{24}N_4O_6$ の理論値 C, 54.0; H, 6.4; N, 15.1)
赤外線吸収極大	—	5.73 μ (エステル)

* 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

〔Ⅳ〕は可視部の吸収でカルボニルと共役の α, β 不飽和結合をもち、〔Ⅴ〕は赤外部の吸収にエステル結合の存在を示すことから、アルデヒド酸であると考えられた。図-5 に示したように 12:13-ジヒドロキシオクタデセン酸〔Ⅹ〕の過ヨウ素酸-過マンガン酸酸化生成物を再結晶して融点 105~106°C の物質を得、純ノナンジオン酸と混融した結果融点降下を認めなかった。これと同様に〔Ⅱ〕を過ヨウ素酸-過マンガン酸塩で酸化し、酸化分解物を水蒸気蒸留して、揮発性酸〔Ⅵ〕と融点 96~103°C

の不揮発性酸〔Ⅶ〕を得た。後者を酢酸エチル-石油エーテルから再結晶し、純ノナンジオン酸〔Ⅷ〕と混融したところ融点降下を全然認めなかった。このジカルボン酸のビス-*p*-ブロモフェナシルエステルは融点 129~130.5°C であった (純アゼライン酸誘導体の融点 130~131.5°C)。揮発性酸の *p*-ブロモフェナシルエステルを 80% エタノールで 2 回、ヘキサンで 2 回再結晶して、融点 67~69°C の物質を得た。純カプロン酸-*p*-ブロモフェナシルエステル (融点 70.5~71°C) との混融点は 68.5~71°C でありエナント酸-*p*-ブロモフェナシルエステル (69~70°C) との混融は 61~64°C に低下した。

これらの実験結果からコロナリン酸〔Ⅰ〕の構造は明らかにシス-9:10-エポキシ-シス-12-オクタデセン酸であることが確認された。しかし〔Ⅱ〕を酸性の条件下に過ヨウ素酸で酸化した際、ペルノリン酸の構造研究で見られたと同様な二重結合の共役化への移動が起ることが明らかとなった。

文 献

- 1) Goldsobel, *Ber.* 27, 3121 (1894)
- 2) Beilstein-Jacobson, "Handbuch der organischen Chemie" 1901, 1st Suppl. Vol. (Hamburg: Leopold Voss)
- 3) F. D. Gunstone, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1274
- 4) H. P. Kaufmann, G. Hauschild, and R. Schickel, *Fette. Seifen. Anstrichmittel*, 63, 239 (1961)
- 5) Kesava-Mennon, *J. Soc. Chem. Ind.* 1910, 1431
- 6) N. L. Vidyarthi and M. V. Mallya, *J. Indian Chem. Soc.*, 16, 479 (1939)
- 7) D. N. Majumdar, *Indian J. Pharm.*, 5, 61 (1943)
- 8) N. L. Vidyarthi, *Patna Univ. J.*, 1, 51 (1945)
- 9) F. D. Gunstone, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1611
- 10) K. E. Bharucha and F. D. Gunstone, *J. Sci. Food Agric.*, 6, 373 (1955)
- 11) *ibid.*, 7, 606 (1956)
- 12) A. J. Henry and D. N. Grindley, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 60 (1943)
- 13) J. R. Clopton, A. Roberts, and H. A. Jeskey, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 25, 401 (1948)
- 14) D. Swern, T. W. Findley, G. N. Billen, and J. T. Scanlan, *Anal. Chem.*, 19, 414 (1947)
- 15) M. J. Chisholm and C. Y. Hopkins, *Can. J. Chem.*, 35, 358 (1957)
- 16) C. Y. Hopkins and M. J. Chisholm, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 95 (1959)
- 17) M. R. Bauman, *C. A.*, 23, 3117 (1929)
- 18) M. Lewy, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 24, 3 (1947)
- 19) C. R. Smith, Jr., K. F. Koch, and I. A. Wolff, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 219 (1959)
- 20) F. R. Earle, I. A. Wolff, and Q. Iones, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 254 (1960)

- 21) F. R. Earle, E. H. Melvin, L. H. Mason, C. H. van Etten, I. A. Wolff, and Q. Jones, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, 36, 304 (1959)
- 22) C. R. Smith, Jr., K. F. Koch, and I. A. Wolff, *Chem. and Ind.*, 1959, 259
- 23) C. R. Smith, Jr., M. O. Bagby, R. L. Lohmar, C. A. Glass, and I. A. Wolff, *J. Org. Chem.*, 25, 218 (1960)
- 24) A. J. Durbetaki, *Anal. Chem.*, 28, 2000 (1956)
- 25) W. F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2731 (1951)
- 26) J. T. Scanlan and D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2305 (1940)

刊行物紹介

UDC

541.64 : 536.495

High temperature assistance and thermal degradation of polymers. S. C. I. Monograph No. 13. 一, 1961, V+500, Society of Chemical Industry 刊.

\$12.00

541.64 : 541.15

Radiation chemistry of polymer systems. A. Chapiro (パリ) 編, High Polymers Vol. XV. 1962, 235×155 mm, XVI+712 ペ, New York, Interscience Publishers. 8400 円

159.937.51 : 895.6-19 "04/14"

色彩と文学—古典和歌をしらべて—伊原 昭著 214×152 mm, 序 2 ペ, 目次 4 ペ, 本文 294 ペ, 昭和 34 年 12 月, 東京都千代田区西神田 2 の 29 桜楓社発行, 本文うす黄色ラフ紙, 縦組 9 ポ 51 字詰 18 行, 赤茶色クロス装, 定価 980 円。

記紀万葉から八代集, 十三代集などの勅撰集に至るまでの和歌のうち, 色名をよみ込んだもの克明に掘り出して, 色が文学素材としてどのように扱われているかを論じたものである。第一部は 12 編の独立した論文を集めたもので, 「みどり」へとか「緑と青」とか, いわゆる色彩科学者のよくさかなにする問題に対する資料もある。第一部付録は色名の解説で, 古典和歌色名辞典の用をなす。第二部は諸表で, 集別色名用例集, 色名種類一覧, 集別色名・色相一覧, 色彩歌一覧, 付録は参考文献

一覧で, 文学, 美術, 心理方面の文献が集めてある。索引つき, 第一部の行文はいささか水ぶくれ気味で, 忙しい人が読むにはかなり忍耐を要する。 (H-S)

615-099

中毒診療の実際 保刈成男 (HOKARI Sigeo) 著, 昭和 37 年 3 月 5 日初版, 186×135 mm, 6+4+666+35.

東京, 広川書店。2000 円

著者は日本大学講師, 薬理学専攻。内容を総論, 工業薬品の中毒, 治療薬品の中毒, 農薬・公衆衛生用薬の中毒, 有毒動植物による中毒, 各種索引, 劇毒薬表にわけ毒物については, 性質, 臨床症状, 治療・予後, 予防にわけて記載した。 (H-S)

001.892(058):061.6(52):061.1:62

工業技術研究年鑑 第1集 社団法人発明協会工業技術研究委員会編さん発行, 1962-3-25, 262+186 mm, 1+1+1+6+図版 48+本文 1057, 東京, 6000 円

工業技術院所管の試験研究機関 (計量研究所以下北海道工業開発試験所までの 12 所) が昭和 33, 34 両年度に実施した研究内容の集録を主とする。第 I 編は鉱工業研究体制概況, 第 II 編は研究の概要で, 5 章の研究分類は UDC 順に配列し, 一つのテーマも関係する多くの部門から引けるようになっている。本書の特色の一つと言えよう。第 III 編は工業技術院の業務, 各試験研究所の沿革業務概要である。巻頭に写真版 48 ページをつけ, 紙質上等, 印刷鮮明, 装飾豪華, 定価 6000 円は「最高」。この類のぜひたくは図書館用の保存版だけに止め, 一般には電話番号簿程度の廉価版を頒布するのが公共体の責務ではないのか。ガメツいぞ! (H-S)