資 料

ステルクリア油の利用

UDC
665.3Utilization of *Sterculia foetida* Oil

田 中 立 夫*

TANAKA Tatsuo

1. 緒 言

最近における分析技術の急激な発展は油脂化学の分野にも恩恵をもたらし、その一端としてここ数十年來多数の新しい脂肪酸が発見されている。これまで天然に存在を確認された脂肪酸はたとえば直鎖脂肪酸、分枝脂肪酸および環状構造を有する脂肪酸の3群に大別することができる。鎖長、不飽和結合の数と種類、置換基の有無などの違いはあるが大部分が直鎖脂肪酸であり、これに比べると後二者に属するものはきわめて少ない。分枝脂肪酸は動物や菌類から発見されているが、ある種の水鳥の尾腺脂中に存在して凝固点の低いという特性が生かされていることは興味深い。環状構造を有する脂肪酸としては、炭素鎖の末端にシクロペンテン環をもつショールムーグリン酸類が *Hydnocarpus* 属その他の植物の種子油の成分として古くから知られているが、十数年前菌類からシクロプロパン環を有する脂肪酸^{1,2)}が、さらに不飽和の炭素3員環すなわちシクロプロペン環をもつものが植物油から、またエポキシ環を有するものがキク科植物の種子油から相ついで発見された。その後シクロプロペン脂肪酸およびエポキシ脂肪酸の特性が明らかにされるに及んで、前者を多量に含む *Sterculia foetida* 油(ステルクリア油)や後者を多く含む *Vernonia anthelmintica* 油などの利用が注目されるようになった。シクロプロペン脂肪酸はきわめて重合しやすく、また反応機構が特異であるなど塗料原料としても興味がある。すでにいくつかの総説^{3,4)}で天然シクロプロペン酸が扱われているが、ここに最近の文献からシクロプロペン脂肪酸の性質、ステルクリア油の利用性などについて紹介する。

2. 天然油脂中に存在するシクロプロペン脂肪酸

綿実油の検出法として数十年前から広く用いられた呈色反応、ハルフェン試験(後述)はその後他の油にも試みられた結果、綿実油のみならずアオイ目に属する多数の植物の油がこの試験に陽性を示すことが認められた(表-1)。また呈色の原因物質について研究が行なわれ油脂の不ケン化物成分⁵⁾が考えられたこともあったが、結局はこの反応の呈色がシクロプロペン脂肪酸に基づくものであることが明らかにされた^{6,7)}。

表-1の植物のうち、アオイ科に属する *Sterculia foetida* の種子油(ステルクリア油)は著量のシクロプロペン脂肪酸を含有し、この油からはじめて天然シクロプロペン脂肪酸 $C_{19}H_{34}O_2$ が単離され、ステルクリン酸(sterculic acid)と命名された²⁵⁾。その構造決定にあたり論争が展開されたが、結局命名者の提出した ω -(2- n -オクチルシクロプロペン-1-エニル)オクタン酸構造の正しいことが証明された^{26,27)}。

続いてアオイ科の植物 *Malva verticillata* および *M. parviflora* から別のシクロプロペン酸 $C_{18}H_{32}O_2$ が発見されてマルバリン酸(malvalic acid)と名づけられ²⁸⁾、ステルクリン酸と似た ω -(2- n -オクチルシクロプロペン-1-エニル)ヘプタン酸であることが確認された²⁹⁾。

現在までに確認された天然シクロプロペン脂肪酸は上述の2種のみで、表-2にみられるようにふつう両者は一つの植物油中に共存し、またジヒドロステルクリン酸やジヒドロマルバリン酸など微量のシクロプロパン酸を伴う場合もある。なお、ほかにステルクリン酸より鎖長の長いものやマルバリン酸より鎖長の短いもの³⁰⁾、あるいは水酸基を合せ持つシクロプロペン酸³¹⁾も植物油中に存在することが示唆されている。

昭 42.7.3 受理

* 東洋大学工学部

埼玉県川越市鯨井中野台 2100

表-1 ハルフエン試験に陽性を示すアオイ目の植物

科および学名	英語名	文献	科および学名	英語名	文献
Malvaceae(アオイ科)			<i>Sida hederacea</i>	Alkali sida	12
<i>Abutilon incanum</i>	Indian mallow	8	<i>S. spinosa</i>	Prickly sida	8
<i>A. theophrasti</i>	Chingma, Velvetweed	8, 9, 10	<i>Sidalcea hybridum</i>		10
<i>Althaea officinalis</i>	Marsh mallow	11	<i>Sphaeralcea coccinea</i>	Scarlet globe mallow	8
<i>A. rosea</i>	Hollyhock	8, 10, 11, 12	<i>Thespesia populnea</i>	Portia tree	10
<i>Gossypium hirsutum</i>	Upland cotton	7, 10, 13	<i>Urena lobata</i>	Cadillo	8
<i>Hibiscus abelmoschus</i>	Musk mallow	10			
<i>H. cannabinus</i>	Kenaph	8, 9	Sterculiaceae(アオギリ科)		
<i>H. esculentus</i>	Okra	10, 14	<i>Brachychiton aceifolius</i>	Flame tree	8, 9, 13
<i>H. manihot</i>	Sunset hibiscus	15, 16	<i>B. populneum</i>	Kurrajong bottle tree	13
<i>H. moscheutos</i>	Rose mallow	8, 9, 10	<i>Cola vera</i>		11
<i>H. palustris</i>	Common rose mallow	8	<i>Firmiana simplex</i> (<i>Sterculia platanifolia</i>)	Chinese parasol tree	8, 9, 11
<i>H. plantanifolius</i>	Sycamore leaf hibiscus	8	<i>Sterculia foetida</i>	Hazel sterculia	11, 13, 18, 19, 20
<i>H. roseus</i>		11	<i>S. tragacantha</i>		11
<i>H. sabdariffa</i>	Roselle	11			
<i>H. syriacus</i>	Shrub althea	8, 9, 10	Tiliaceae(シナノキ科)		
<i>H. trionum</i>	Flower of an hour	8	<i>Glyphaea grewioides</i>		11
<i>Kosteletzkyia virginica</i>	Virginia salt marsh mallow	8	<i>Tilia cordata</i>	Little leaf linden	11
<i>Lavatera assurgentiflora</i>	California tree mallow	12, 17	<i>T. platyphilla</i>	Big leaf linden	11
<i>L. trimestris</i>	Herb tree mallow	9, 10	<i>T. tomentosa</i>	Silver linden	11
<i>Malope trifida</i>	Malope	10			
<i>Malva moschata</i>	Musk mallow	10	Bombacaceae		
<i>M. parviflora</i>	Little mallow, Cheeseweed	7, 8, 11, 12, 13, 17	<i>Adansonia sp.</i>	Baobab	11, 21
<i>M. rotundifolia</i>	Running mallow	11	<i>Bombax oleagineum</i>		22
<i>M. verticillata</i>	Cluster mallow	7, 13	<i>Ceiba acuminata</i>		8, 23
			<i>C. pentandra</i>	Kapok	8, 21, 24

表-2 植物油のシクロプロペン酸およびシクロプロパン酸含量⁸⁰⁾

学名	英語名	シクロプロペン酸(%)			シクロプロパン酸(%)
		マルバリン酸	ステルクリン酸	その他	
<i>Sterculia foetida</i>	Hazel sterculia	10.33	53.22	—	0.43
<i>Bombacopsis glabra</i>	A. Robyns	3.09	34.45	5.50	2.53
<i>Althaea rosea cav</i>	Hollyhock	4.46	<0.25	12.23	—
<i>Hibiscus syriacus</i>	Rose of Sharon	13.55	2.25	—	1.03
<i>Bombax malabaricum</i>	Kapok	6.01	6.77	—	2.55
<i>Lavatera trimestris</i>	Herb tree mallow	6.10	0.30	—	—
<i>Tilia platyphilla</i>	Lime	2.39	0.87	—	1.30
<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Cotton	1.58	0.84	—	—
<i>Hibiscus esculentus</i> L.	Okra	0.50	<0.25	—	1.50

3. ステルクリア油

Sterculia foetida はすでに述べたようにアオイ目アオ

ギリ科に属し, Hazel sterculia または Java olive と呼ばれる常緑高木で, アフリカからマレーヤおよび北オーストラリアにわたって東半球熱帯地方に広く分布しており, その種子は Calumpang nuts あるいは Stinking beans として知られている。果実は袋果であって大きな裂開性のさやの中に種子がある。種子は核果に似た構造をもち, クリーム色の柔らかい核を包んで順に暗色, 角質の内層(内種皮),

果肉質の中間層(中種皮)および薄い外層(外種皮)から成り, 全種子に対するこれらの大体の比率は核 54%, 内種皮 24%, 中種皮 18%, 外種皮 4% である。核と種

皮層を完全に分離することは困難であるといわれる。核は含油率最高でおよそ 55% (全種子の 30%), 中種皮は 39% の油を含み, また両者の水分はそれぞれ 5%, 8% である。核油と種皮油は明らかに性質が異なり, 核油が通常の不乾性油程度の低いヨウ素価を有するにもかかわらず加熱によってきわめて容易に重合することはすでに以前から注目され, 特殊な脂肪酸の存在が予想されていた^{32,33)}。なお *S. foetida* と同属の *S. parviflora* の油の場合にも同様な特異性が報告されている³⁴⁾。文献にみられるステルクリア油の性状を表-3 にまとめた。各試料油の性状の差異は主として核油に混入した種皮油の比率の差によるものと思われる。ステルクリア油のシクロプロペン酸, シクロプロパン酸以外の脂肪酸成分としてはミリスチン酸, パルミチン酸, ステアリン酸, アラキジン酸, オレイン酸およびリノール酸の存在が報告されている^{30,32,35)}。

表-3 ステルクリア油の性状

種子の産地 文 献	黄金海岸 36	東インド 諸 島 37	東インド 諸 島 32	フィリ ッピン 38	インド ネシア 39
種 子					
平均重量(g)	2	2.4	—	—	—
外種皮(%)	3.6	4	—	—	4
中種皮(%)	16.2	20	—	—	18
内種皮(%)	26.2	76	58	—	24
核 (%)	54				
				41.66	54
中種皮油					
収 率(%)	46.9 ^{*1)}	8.3 ^{*2)}	—	—	38.6 ^{*6)}
n_D	1.4615 (40°C)	1.4495 (70°C)	—	—	—
酸 価	4.5	43.2	—	—	24
ケン化価	198.1	201	—	—	—
ヨウ素価(Wijs)	84.5	76.2	—	—	80.6
不ケン化物(%)	0.7	0.73	—	—	—
核 油					
収 率(%)	53.6 ^{*1)}	—	44 ^{*1)}	51.3	55.4 ^{*7)}
n_D	1.4650 (40°C)	—	1.4760 (20°C)	—	1.4734 (20°C)
酸 価	0.6	—	5	—	0.9
ケン化価	191.1	—	187	215	187.7
ヨウ素価(Wijs)	83.6 ^{*3)}	—	70 ^{*4)}	77.1 ^{*5)}	80.6
不ケン化物(%)	0.6	—	1	0.48	0.4
飽和脂肪酸(%)	—	—	—	7.1	10 ^{*8)}

注) *1) 乾燥物に対する% *2) おそらく全種子に対する%
 *3) 3 時間 *4) 1/2 時間; 24 時間後 104.5 *5) Hanus.
 *6) 温圧搾 *7) 冷圧搾 *8) 中和価 207.7

4. シクロプロペン脂肪酸の反応

シクロプロペン脂肪酸はそのオレフィン炭素原子に水素, ハロゲン, ハロゲン化水素, メルカプタンなどを付加するが, 一般に開環や異性化を伴う。水素化アルミニウムリチウムによりシクロプロペン環は変化を受けず, 対応するアルコールを生ずる。酸化剤によって主として一塩基性酸と二塩基性酸を与え, また溶媒中で硝酸銀と反応してアルコキシメチルオレフィンおよび α , β -不飽和ケトンを生ずる。シクロプロペン酸はふつうの不飽和脂肪酸に比べて非常に重合しやすく, 重合に際しては開環, 異性化とともにアシル基の結合が起こるのが特徴である。

4.1 ハロゲンおよびハロゲン化水素との反応

ステルクリン酸はクロロホルム中, 0°C でシクロプロペン環の二重結合に 1 当量の臭素を付加して液状の二臭化物を生ずる⁴⁰⁾。またベンゼン-酢酸中で急速に臭化水素を付加する⁴¹⁾。ステルクリン酸メチルをアセトン中でヨウ化ナトリウムとともに還流加熱すると二ヨウ化物を与え, これはアセトン中で亜鉛末と還流したり, ピリジン, キノリンあるいは水酸化カリウムと熱するなど 190°C までの各種温度に加熱すると, 反応条件によりつぎのいろいろな生成物が得られる。これらはステルクリン酸の臭化水素またはヨウ化水素付加物からの分解生成物と同様であるといわれる⁴⁰⁾。

Bailey ら⁴²⁾はステルクリア油を等容の塩酸水溶液 (s. g. 1.18~1.19) と 1 時間ふりまぜた反応生成物のヨウ素価および赤外吸収のデータから, シクロプロペン酸のハロゲン化水素付加生成物としてつぎの 4 種のモノ不飽和モノハロ化合物を考え,

表-4 ステルクリン酸メチルのスルフィド誘導体

誘導体	b. p., °C/mm	n_D^{20}	d_{20}^{20}	ケン化当量 (計算値)	中和当量 (計算値)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	150/0.05	1.4729	0.9370	350 (357)	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	—	1.4801	0.9476	—	343 (343)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{SO}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	185/0.05	1.4738	1.0149	382 (389)	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{SO}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	—	1.4797	1.0290	—	374 (375)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array}$	—	1.4818	1.0034	206 (207)	412 (415)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	195/0.03	1.4744	0.9762	212 (214)	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array}$	—	1.4884	1.0205	—	206 (201)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \end{array}$	—	1.4870	—	—	211 (217)

R = CH₃(CH₂)₇-

反応機構は Rinehart ら⁴³⁾が重合およびアセトリシスに対して提案したものと同じであるとした。

4.2 メルカプタンとの反応

シクロプロベン環の二重結合はつぎのようにメルカプタンRSHを付加して2種のスルフィド異性体を生ずる。他の付加反応と違ってこの場合には転位や開環の起こらないことが特徴である。

Kircher⁴⁴⁾ はベンゼン中においてステルクリン酸メチ

ル (あるいはステルクレン) にメチルメルカプタンやβ-メルカプトプロピオン酸を室温で反応させてそれぞれの付加物を得た (ただし異性体の分離は行っていない)。また付加物を氷酢酸中 80°C で 30% 過酸化水素により酸化して対応するスルホンをつくり、付加物の構造を確認した。ステルクリン酸メチルから合成された各種誘導体を表-4 に示す。スルフィド誘導体は酸やアルカリに安定であり、また過酸化水素を用いてスルホンに酸化する場合にも開環しない。

4.3 水素との反応

シクロプロベン脂肪酸は接触水素化により先づ1モルの水素を付加してシクロプロベン脂肪酸を生ずる。たとえばPd/CaCO₃を触媒としてエタノール中でステルクリン酸を水素化すると2, 3分でジヒドロステルクリン酸を生じ²⁵⁾、またPd触媒を用いてマルバリン酸からジヒドロマルバリン酸が得られる²⁸⁾。

氷酢酸中で Adams の Pt 触媒によって数時間ステルクリン酸を水素化すると約2モルの水素を吸収し、ジヒドロステルクリン酸は同様に1モルの水素を吸収する。これらの水素化生成物は広い融点範囲を示し、n-ノナデカン酸と2種類のメチル置換オクタデカン酸の混合物であるとされた²⁵⁾。Hofmann らは *Lactobacillus arabinosus* のシクロプロベン酸 (I) を PtO₂ 触媒で水素化して1モルの水素の吸収を認め、生成物としてノナデカン酸 (II) と2種類のメチル置換オクタデカン酸 (III) を得た⁴⁵⁾。

ステルクリア油脂肪酸をエタノール中で Pd/C 触媒を用い常圧、室温で 30~45 分間水素化するとシクロプロパン酸のほかには水素化分解生成物として分枝化合物を生ずる。またステルクリア油を氷酢酸中で Adams 触媒を用いて 3 時間水素化したのちケン化すると、ジヒドロ誘導体とともに直鎖および分枝水素化分解物が得られる。これらの水素化分解生成物のうち直鎖状のものはノナデカン酸、分枝化合物はおそらく 8-(9-) メチルヘプタデカン酸および 9-(10-) メチルオクタデカン酸であると報告されている⁴⁶⁾。

アセチレン化合物のシス-オレフィンへの水素化に用いられた Pd-Pb/CaCO₃ 触媒⁴⁷⁾は、ステルクリン酸メチル (88%) -オレイン酸メチル (9%) -パルミチン酸メチル (3%) 混合物中のステルクリン酸エステルを選択的にシクロプロパン化合物に変える目的に有効である。そして表-5 のような条件下に水素化すると、

表-5 水素化条件

	溶媒	触媒	試料/触媒 (重量)	圧力 (lb)	時間 (分)
(1)	酢酸メチル	Pd-Pb	1:2~10	常圧	5
(2)	メタノール	PtO ₂	1:1	40	60
(3)	酢酸	PtO ₂	1:1	40	60

条件 (1) ではシクロプロパンがほぼ定量的にシクロプロパンとなるが、オレイン酸エステルは 95% が未変化であった。条件 (2) ではシクロプロパンの約 70% がシクロプロパンになり、残り 30% が水素化分解を受けたオレイン酸エステルはジヒドロ誘導体となった。条件 (3) ではシクロプロパンの水素化分解が起こった⁴⁸⁾。

4.4 水素化アルミニウムリチウムとの反応

ステルクリン酸を LiAlH₄ で還元すると、シクロプロパン環は変化を受けずステルクリルアルコールを生ずる²⁵⁾。Nordby ら⁴⁹⁾はステルクリルアルコールをテトラヒドロフラン中で硫酸メチルを用いてメチル化し、ほぼ定量的にメチルステルクリルエーテルすなわち 1-オクチル-2-(1-メトキシ)-オクチルシクロプロパンを得た。またステルクリルアルコールをピリジン中で *p*-トルエンスルホンクロリドと反応させて炭化水素ステルクリン (1,2-ジオクチルシクロプロパン) を製取した。

4.5 過マンガン酸カリウムおよびオゾンとの反応

ステルクリン酸をアセトン中で KMnO₄ によって酸化すると主としてペラルゴン酸およびアゼライン酸を生ずる。また酢酸中でオゾン化しオゾニドを酢酸-H₂O₂ で分解してもペラルゴン酸およびアゼライン酸を与える。酢酸エチル中で低温でオゾン化し、オゾニドを Pd/C の存

在下に水素で還元すると微量のホルムアルデヒドとともに 9, 11-ジケトンナデカン酸を生ずる。後者を酢酸中で H₂O₂ を用いて酸化すればペラルゴン酸とアゼライン酸を与える²⁵⁾。なお、9, 11-ジケトンナデカン酸のアルカリ性加水分解生成物はメチル *n*-オクチルケトン、アゼライン酸、ペラルゴン酸および 9-オキシデカン酸と考えられ、ペラルゴン酸以外は分離確認された²⁶⁾。

4.6 硝酸銀との反応

綿実油、カポック油などに硝酸銀のアルコール溶液を作用させると沈殿を生ずることは古くから知られ、これらの油の検出法として応用された⁵⁰⁾。最近 Kircher⁵¹⁾はシクロプロパン化合物と硝酸銀との反応を研究し、ステルクリンは室温で硝酸銀と反応して銀の析出とともにケトンおよびオレフィンを生ずることを認めた。すなわちメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類を溶媒に用いると反応はすみやかに進み、アルコキシメチルオレフィン (I) と少量の α, β -不飽和ケトン (II) を生ずる。

一方、アセトニトリルあるいはアセトンを溶媒とした場合には反応が緩慢で、生成物はケトン II すなわち 9-メチレン-10-オクタデカノンのみである。

メタノール中の反応で得たオレフィンを低温でオゾン分解してペラルゴン酸、ペラルゴンアルデヒドおよび 1-メトキシ-2-デカノンを確認し、このオレフィンが 9-メトキシメチル-9-オクタデセンであることを明らかにした。

また II の構造は同様にしてホルムアルデヒドと 9, 10-オクタデカジオン $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{R}$ を得ることによって確認した。

4.7 ステルクリン酸の重合

ステルクリン酸は加熱によって容易に重合し、また 0 °C においてさえも緩慢ではあるが反応が進行するため純粋なモノマーを得ることはきわめて困難である。重合体はハルフェン反応を示さず、熱メタノールに不溶である。

Nunn²⁵⁾ は 1952 年, ステルクリン酸の重合はシクロプロペン環の炭素原子へのカルボキシル基の付加によることを示唆した。赤外吸収スペクトルをしらべると重合体の場合シクロプロペン環の 5.35μ の吸収は完全に消失し, カルボニルの吸収は 5.76μ に移動し, エステルあるいはラクトンにもとづく 8.58μ の強い吸収が現われ, さらにステルクリン酸にはみられない 6.07μ の二重結合の吸収が出現することなどから, 重合反応はシクロプロペン環とカルボキシル基の相互作用ならびにシクロプロペン環の開環を伴うものと考えられた²⁶⁾。

その後 Rinehart ら⁴³⁾ はステルクリン酸の重合はカルボン酸の付加を伴った環の異性化により下記のような 4 種のポリエステルの混合物を生じて進行すると説明し, 上記の赤外吸収データを確認した。

Rinehart ら⁵²⁾ はさらに重合およびアセトリシスの機構を詳細に研究した。すなわち重合体を室温でケン化して

不飽和オキシ酸混合物を得, これをアセチル化して不飽和アセトキシ酸混合物 (I) とした。不飽和アセトキシ酸はステルクリン酸を過剰の水酢酸と加熱することによっても得られた。混合物 I を過ヨウ素酸-過マンガン酸酸化してホルムアルデヒド, アゼライン酸, ペラルゴン酸, 1-アセトキシ-2-デカノン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COCH}_2\text{OAc}$, 10-アセトキシ-9-ケトデカン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COCH}_2\text{OAc}$, 9-アセトキシ-10-オクタデカン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ および 10-アセトキシ-9-ケトオクタデカン酸を得た。また混合物 I の NMR スペクトルから, 混合物 I (ひいては重合体) 中に存在するメチレンアセトキシ化合物 $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{OCOR}}{\text{C}}}-\text{CH}-$ とアセトキシメチル化合物

CH_2OCOR の相対的割合はそれぞれ 65%, 35% であることを認め, さらにシクロプロピルトシレート溶媒分解に際してアリルアセテートを定量的に生ずることからシクロプロペンの転位によるアリルアセテートの生成を予想した。以上のことからつぎのように先ずシクロプロペン環の二重結合のプロトン化で 2 種のシクロプロピルカルボニウムイオンを生じ, これがそれぞれアリルカルボニウムイオンに崩壊し, さらにアセテートと反応して 4 種のアセトリシス生成物 (混合物 I) が生ずると考え, ステルクリン酸の重合によって生成する前記 4 種のポリエステルの構造の妥当性を認めた。

Kircher はステルクリンと酢酸の反応⁵³⁾およびステルクリン酸重合体のオゾン分解⁵⁴⁾の生成物をしらべ, ステルクリン酸の重合機構を再検討してつぎのような結論を得た。ステルクリン酸を窒素中 110°C で 3 時間加熱してつくった重合体を低温でオゾン化, オゾニドを還元分解し, 生成物を中性区分と酸性区分に分けた。そして中性区分からホルムアルデヒド (下記 I_a および I_b からのもの), 2-デカノン (III_a から) および 2-ケト-1-デカノ

ール (II_b から) を, 酸性区分からペラルゴン酸 (II_a および III_b から), アゼライン酸 (II_b および III_a から), 9-ケトデカン酸 (III_b から) および 9-ヒドロキシ-10-ケト-ならびに 9-ケト-10-ヒドロキシステアリン酸 (I_a および I_b から) を分離した。したがって重合体はつぎの式のようにアリルエステル I_a, I_b, II_a, II_b, エノールエステル III_a, III_b および末端基 IV (転位した未反応のステルクリン酸残基) が構成単位となっているとし

クリン酸として定量した。エポキシド、ヒドロペルオキシドなども反応性を示すが、これらはあらかじめ試料油をアルミナ処理することによって除去しうる。妨害物質の存在しない場合この方法は0~50%のシクロプロペノイド濃度範囲ですぐれた精度を与えるが、操作が面倒なことが難点である。

シクロプロペン酸は0.1N 臭化水素-氷酢酸により室温で滴定することおよびこの滴定はエポキシド、ペルオキシド、共役ヒドロキシジオレフィン類によって妨害されることが Smith ら⁴¹⁾によって報告された。エポキシドの除去は LiAlH_4 還元あるいはアセトリシスによって行なうことができるがいずれも完全ではなく、またこのような予備処理をした試料を定量的に回収する問題、さらに室温での緩慢な反応のため終点が不明確であるなどからこのままでは実用性に疑問がある。そこで臭化水素による段階的滴定法⁶⁹⁾が考案された。これはベンゼン-酢酸 (1:3) 20ml に溶解した 0.5~7.0g の試料をクリスタルバイオレットを指示薬として Durbetaki 試薬でまず 3°C においてエポキシドを選択的に滴定し、つぎに同じ試料について 55°C でシクロプロペノイドを滴定するもので、温度が高いためすみやかに鋭敏な終点が得られる。臭化水素に反応性の物質としてエポキシドとシクロプロペノイドのみが試料中に存在する場合、シクロプロペノイドに対し $\pm 0.15\%$ の精度を示す。一般に試料油はすべて 55°C で臭化水素と反応しうる酸化生成物を含んでおり、したがって綿実油のようなシクロプロペノイド含量の低い油ではかような物質の存在が滴定値に大きな影響を及ぼす。妨害物質の除去法としては活性アルミナによる処理⁶⁰⁾が報告されているが、かような予備処理に基づく絶対誤差はシクロプロペノイド含量の高い試料の場合ほど大きくなることを考慮せねばならぬ。

6.3 赤外吸収法

シクロプロペノイド化合物は 9.9μ に特性吸収帯を有するのでこれを利用して分析することができる。Verma

ら⁶¹⁾は試料油および「純」ステルクリン酸の 9.92μ における比吸光係数を測定してステルクリア油のステルクリン酸含量を求め、70% 程度の濃度に対し $\pm 0.25\%$ の精度を有するとした。また Magne ら⁶²⁾は誘導体の赤外吸収から間接にシクロプロペン酸を定量した。すなわち試料油と塩酸との反応生成物の一定割合を占める不對称

応用し、グリセライド中のステルクリン酸を定量した。

赤外吸収法の場合標準物質として純粋な化合物が必要となるが、とくにシクロプロペン脂肪酸は純品を得ることが困難であるため、実際の精度を悪くしている。また標準物質と測定対象との分子量の差も誤差の原因となるから応用範囲が限定される。なお Bailey ら⁶³⁾は最近、直接にグリセリドあるいはメチルエステルの 9.9μ の吸収を測定してシクロプロペン酸を定量する方法を報告している。

6.4 GLC 法

GLC は前述の諸方法と違って混合物中の個々のシクロプロペン酸成分を定量することが可能であるため、これまでステルクリア油をはじめ各種の油脂のシクロプロペン酸成分の定量に使用され、その信頼性が臭化水素滴定などによって調べられている。シクロプロペノイド化合物は熱に不安定でありそのままではカラム上で異性化などを起こすため、水添と GLC の併用も報告されている⁴⁶⁾。

最近 Raju ら³⁰⁾はシクロプロペン酸の GLC 分析に安定なメチルメルカプタン誘導体を利用して好結果を収め、メルカプタン誘導体は薄層クロマトグラフィーによって単離が可能でありまた 240°C までのカラム上で分解の徴候を示さないとしている。すなわち試料油からエステル基交換によって製取した混合脂肪酸メチル 10~15mg に 100% 過剰のメチルメルカプタン 12.5% ベンゼン溶液(0.25~0.5ml)を加え、室温に5時間放置したのち溶媒および過剰のメルカプタンを留去した残留物に

表-6 加熱油の性状^{*1)}

試料油	粘度 (20°C) (ポイズ)	酸価	乾燥時間 (時間)	乾燥皮膜の吸水性		
				皮膜重量 (mg)	全吸水量 ^{*3)} (mg)	重量損失 ^{*3)} (%)
アマニスタン油	22.0	18.0	4.25	278	51	6.8
アマニスタン油-ステルクリア油 (9:1) ^{*2)}	17.2	17.0	—	—	—	—
“ “ “ (“)	27.0	11.0	3.5	290	46	5.2
“ “ “ (3:1) ^{*2)}	12.8	15.7	—	—	—	—
“ “ “ (“)	58.4	4.5	2.75	324	35	4.6

注) *1) 180~250°C に1時間, 250°C に1時間加熱 *2) 加熱前 *3) 浸セキ8日後

ついて GLC を行なった。シクロプロペン酸成分のみを定量する場合に、3% Apiezon L/60~80 メッシュ Gas Chrom RZ を充テンした 45×0.4cm のカラム、イオン化検出器を用い、220°C, He 流速 50~60ml/分の条件が最適で、マルバリン酸エステル誘導体およびステルクリン酸エステル誘導体はそれぞれ 8 分, 12 分で溶出した。本法によって定量されたステルクリア油その他の種子油のシクロプロペン酸含量は表-2 のとおりである。

7. 塗料部門におけるステルクリア油の応用

綿実油, Kenaf 油, カボック油, *Bombax oleagineum* 油, *Pachira aquatica* 油の加熱変化 (250°C, 15 分) を比較すると、シクロプロペン酸含量の高い油では粘度の増大がとくに著しいことが報告されている⁶⁴⁾。

Priester⁸⁹⁾ はステルクリア油が加熱によっていちじるしく酸価の低い高粘度、淡色の重合油を生ずること、またアマニスタンド油にステルクリア油を添加することにより加熱重合油の酸価の低下、粘度の上昇、乾燥時間の短縮さらには乾燥皮膜の耐水性の向上がもたらされることを認め、ステルクリン酸ひいてはステルクリア油の特性ことに酸との結合性を生かし得る途として、低酸価スタンド油の製造、塗料原料の安定化、低級脂肪酸による塗膜劣化の防止などを考えた。実験結果の一部は表-6 のとおりである。

文 献

- 1) K. Hofmann, R. A. Lucas, S. M. Sax; *J. Biol. Chem.* 195, 473 (1952).
- 2) K. Hofmann, O. Jucker, W. R. Miller, A. C. Young, Jr., F. Tausig; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1799 (1954).
- 3) F. L. Carter, V. L. Frampton; *Chem. Rev.*, 64, 497 (1964).
- 4) 武田, 外山; 油化学 13, 550, 608 (1964).
- 5) J. P. Verma, B. Nath, J. S. Aggarwal; *Nature*, 176, 1082 (1955).
- 6) F. D. Gunstone; *Chem. Ind.*, (London), 1476 (1955).
- 7) F. S. Shenstone, J. R. Vickery; *Nature*, 177, 94 (1956).
- 8) F. R. Earle, Q. Jones; *Econ. Botany*, 16, 221 (1962).
- 9) F. R. Earle, C. A. Glass, G. C. Geisinger, I. A. Wolff, Q. Jones; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 440 (1960).
- 10) C. Y. Hopkins, M. J. Chisholm; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 682 (1960).
- 11) T. Pavolini, L. Pavolini; *Olii minerali, grassi e saponi, colori e vernici* 21, 233 (1941); *Chem. Abstr.*, 36, 1203 (1942).
- 12) F. W. Lorenz, H. J. Almquist, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1311 (1934).
- 13) F. S. Shenstone, J. R. Vickery; *Nature*, 190, 168 (1961).
- 14) J. Q. Halverson, B. Naiman; *J. Oil Fat Ind.*, 3, 386 (1926); *Chem. Abstr.*, 21, 662 (1927).
- 15) J. Pieraerts, *Mat. grasses*, 20, 8138 (1928); *Chem. Abstr.*, 22, 2283⁶ (1928).
- 16) J. Pieraerts, E. Simar; *Mat. grasses*, 20, 8222 (1928); *Chem. Abstr.*, 22, 3546⁷ (1928).
- 17) F. W. Lorenz, H. J. Almquist, G. W. Hendry; *Science*, 77, 606 (1933).
- 18) Anon.; *Bull. Imp. Inst.*, 33, 271 (1935); *Chem. Abstr.*, 30, 635¹ (1936).
- 19) P. K. Faure; *Nature*, 178, 372 (1956).
- 20) J. C. Masson, M. G. Vavich, B. W. Heywang, A. R. Kemmerer; *Science*, 126, 751 (1957).
- 21) M. Millian; *Mat. grasses*, 2, 1545 (1910); *Chem. Abstr.*, 4, 969⁵ (1910).
- 22) J. A. Cornelius, G. Shone; *Chem. Ind.* (London), 1246 (1963).
- 23) F. R. Earle, E. H. Melvin, L. H. Mason, C. H. Van Etten, I. A. Wolff, Q. Jones; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 304 (1959).
- 24) H. P. Trevithick, W. H. Dickhart, *Oil Fat Ind.*, 8, 305 (1931); *Chem. Abstr.*, 25, 5052 (1931).
- 25) J. R. Nunn; *J. Chem. Soc.*, 313 (1952).
- 26) P. K. Faure, J. C. Smith; *J. Chem. Soc.*, 1818 (1956).
- 27) K. L. Rinehart, Jr., W. A. Nilsson, H. A. Whale; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 503 (1958).
- 28) J. J. Macfarlane, F. S. Shenstone, J. R. Vickery; *Nature*, 179, 830 (1957).
- 29) B. Craven, G. A. Jeffrey; *Nature*, 183, 676 (1959).
- 30) P. K. Raju, R. Reiser; *Lipids*, 1, 10 (1966).
- 31) A. de Bruin, J. E. Heesterman, J. R. Mills; *J. Sci. Food Agr.*, 14, 758 (1963).
- 32) T. P. Hilditch, M. L. Meara, Y. A. H. Zaky; *J. Soc. Chem. Ind.*, 60, 198 (1941).
- 33) A. Steger, J. van Loon; *Fette u. Seifen*, 50, 305 (1943).
- 34) T. P. Hilditch et al.; *J. Soc. Chem. Ind.*, 63, 112 (1944).
- 35) T. P. Hilditch, W. J. Stainsby; *J. Soc. Chem. Ind.*, 53, 197T (1934).
- 36) Anon.; *Bull. Imp. Inst.*, 33, 281 (1935); E. W. Eckey, "Vegetable Fats and Oils" p. 669, Reinhold (1954).
- 37) A. Steger, J. van Loon; *Rec. trav. chim.*, 60, 87 (1941).
- 38) F. A. Soliven, I. Villafuerte, Jr.; *Philippine Agr.*, 23, 666 (1935); *Chem. Abstr.*, 29, 3183⁴ (1935).
- 39) R. Priester; *Fette Seifen Anstrichmittel*, 68, 288 (1966).
- 40) R. F. Fawcett, J. C. Smith; *Chem. Ind.*, (London),

- 871 (1960).
- 41) C. R. Smith, Jr., M. C. Burnett, J. L. Wilson, R. L. Lohmar, I. A. Wolff; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 320 (1960).
 - 42) A. V. Bailey, F. C. Magne, G. J. Boudreaux, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 69 (1963).
 - 43) K. L. Rinehart, Jr., C. L. Tarimu, T. P. Culbertson; *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5007 (1959).
 - 44) H. W. Kircher; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 4 (1964).
 - 45) K. Hofmann, R. A. Lucas; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4328 (1950).
 - 46) T. L. Wilson, C. R. Smith, Jr., K. L. Mikolajczak; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 696 (1961).
 - 47) H. Lindlar; *Helv. Chim. Acta*, 35, 446 (1952).
 - 48) J. L. Gellerman, H. Schlenk; *Anal. Chem.* 38, 72 (1966).
 - 49) H. E. Nordby, B. W. Heywang, H. W. Kircher, A. R. Kemmerer; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39, 183 (1962).
 - 50) E. Milliau; *J. Am. Chem. Soc.*, 15, 153 (1893).
 - 51) H. W. Kircher; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 899 (1965).
 - 52) K. L. Rinehart, Jr., S. I. Goldberg, C. L. Tarimu, T. P. Culbertson; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 225 (1961).
 - 53) H. W. Kircher; *J. Org. Chem.*, 29, 1979 (1964).
 - 54) H. W. Kircher; *J. Org. Chem.*, 29, 3658 (1964).
 - 55) G. Halphen; *J. Pharm.* 6, 390 (1897), *Analyst*, 22, 326 (1898).
 - 56) A. J. Deutschman, I. S. Klaus; *Anal. Chem.*, 32, 1809 (1960).
 - 57) A. V. Bailey, F. C. Magne, R. A. Pittman, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38, 505 (1961).
 - 58) F. C. Magne, J. A. Harris, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 716 (1963).
 - 59) J. A. Harris, F. C. Magne, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 718 (1963).
 - 60) J. A. Harris, F. C. Magne, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 309 (1964).
 - 61) J. P. Verma, S. Dasgupta, B. Nath, J. S. Aggarwal; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 34, 452 (1957).
 - 62) F. C. Magne, A. V. Bailey, E. R. McCall, S. H. Miles, E. L. Skau; *Anal. Chem.*, 36, 681 (1964).
 - 63) A. V. Bailey, G. J. Boudreaux, E. L. Skau; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 637 (1965).
 - 64) M. R. Mills; *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 47, 187 (1964).

業界ニュース

防衛庁仕様書作成(委)主査会議 43.1.19 日塗工(東)

従来作成作業の成果についてまとめ方に関する協議

公害対策研究会 43.1.11 日塗工(東)

1. 活性炭のガス吸着量と沸点との関係
2. 防毒マスク吸収罐のガス濃度と吸収時間
3. 溶剤回収塔の要領図および活性炭によるトリクレン吸着
4. 回収塔設計の基礎資料

以上に関する検討を行なった。

原料研究分科会 43.1.13 日塗工(東)

1. 前回議事録の確認
2. 相対保持容量—カラム温度のグラフの説明と検討
3. ビニルトルエン, アルコール類, エーテル類などに関する委員の報告とその検討

防衛庁仕様書作成委員会 43.1.16 日塗工(東)

アルキド系, ビニル系, エナメル類およびアルミニウムペイントなどの塗料 288 品目の仕様書原案の骨子をまとめた。

東部技術協議会 43.1.17 日塗工(東)

1. クロム酸塩類の毒物指定緩和の報告
2. 建築塗装における塗膜の層間はくりについて報告
3. 防衛庁仕様書原案作成について報告
4. 公害対策研究会での活性炭による吸着について報告
5. 西ドイツの塗料工業の展望——資料説明
6. 塗料用酸化チタンに関するアンケート集計について説明と協議

塗膜層間付着性に関する小委員会 43.1.18 日塗工(東)

1. 建築塗装における塗膜の層間はくりについて日塗装宛回答文の説明, ならびに質疑応答

西部技術協議会 43.1.22 日塗工(西)

1. クロム酸塩類の含有量改正の件(官報政令 373 号)
2. 建築塗装における塗膜の層間はくりについて
3. 酸化チタンに関するアンケート集計の件
4. 講演「昼光の標準化および照明の演色性評価」

JIS 原案作成委員会 43.1.23 日塗工(東)

1. 鉛筆引かき試験機 JIS 原案の検討と訂正
2. フォードカップ粘度計 JIS 原案作成の検討
規格名称, 適用範囲, 試験器の要部および各試験器メーカー設計品の粘度測定に関する協議