UDC 542.943.8:664.3:547.569

248. 赤木満洲雄, 青木 勇: 食品添加物に関する研究 (第3報)

含硫フェノール性化合物の油脂抗酸化作用*

Masuo Akagi and Isamu Aoki: Studies on Food Adjuncts. III. Antioxidative Effect of Phenolic Compounds containing Sulfur for Fats and Oils.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Hokkaido**)

Antioxidative effect of 16 kinds of sulfur-containing compounds of hydroquinone system, 3 kinds of the benzoquinone system, and 6 kinds of benzoquinone derivatives was tested with methyl oleate as the substrate. The compounds formed by the introduction of thiols, possessing active methylene or phenolic hydroxyl, into hydroquinone had the strongest effect. With alkylthiohydroquinones, those with alkyls of lower member were more effective than those of higher member. In monothio and dithio derivatives of hydroquinone, monothio derivatives had better effect. Benzoquinone derivatives were practically ineffective but the addition of phosphoric acid or ascorbic acid stearate as synergist increased the effect, although the synergist itself was entirely ineffective. These hydroquinone and benzoquinone derivatives all tended to be colored easily and were sparingly soluble in methyl oleate.

(Received June 22, 1957)

含硫化合物で油脂の抗酸化効力を有するものが若干知られている¹⁻⁴⁾. 著者等は抗酸化効力をもつフェノール系化合物に含硫原子団を導入すれば, その抗酸化効力が更に増強されるものと考えた. 含硫フェノール性の化合物を種々合成し, その抗酸化効力を試験して若干興味ある結果を得た.

試験化合物は hydroquinone 系の含硫化合物 16 種, quinone 系の含硫化合物 3 種, quinone 誘導体 6 種である. 試験方法は実験の部の如く行い, 対照に既知の抗酸化剤 hydroquinone (以下 H. Q. と略す) を用いて

Table I. Antioxidative Effect of Phenolic Compounds containing Sulfur for Methyl Oleate (Stored at 40°C)

No.	Sample		P. F. (based on peroxide value)	P. F. (based on increased weight)
	R ₁	R ₂

1	-SH	-H	1.4	2.4
2	-S-C ₆ H ₅	//	//	2.1
3	-S-C ₆ H ₄ CH ₃ (4)	-S-C ₆ H ₄ CH ₃ (4)	//	1.5
4	-S-C ₆ H ₄ (OH) ₂ (2,5)	-H	1.6	2.1
5	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-//	2.0	2.5
6	-S-C ₄ H ₉	-S-C ₄ H ₉	//	1.5
7	-S-C ₆ H ₅	-S-C ₆ H ₅	//	1.9
8	-S-C ₆ H ₂ (OH) ₂ CH ₃ (2, 5, 4)	-H	3.5	2.7
9	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	7.2	6.5
10	-S-C ₆ H ₂ (OH) ₂ (2, 5)-S-CH ₂ -C ₆ H ₅ (4)	-H	10.1	10.9
11	-H	-//	2.2	3.1

* 第 71 回, 第 72 回日本薬学会年会発表(1951, 1952).

** Nishi-5-chome, Kita-12-jo, Sapporo.

1) M. F. Gribbins, F. W. Miller, D. K. O'Leary: U. S. Pat. 2,397,960(1946) (C. A. 40, 3542(1946)).

2) D. K. O'Leary: U. S. Pat. 2,397,976(1946) (C. A. 40, 3626(1946)).

3) R. B. Tompson: Ind. Eng. Chem. 43, 1638(1951).

4) 勝井, 久山: ビタミン 10, 115(1956).

抗酸化効力を比較した。

Table I において H.Q. に mercapto, phenylthio, tolylthio 基を導入した No. 1, 2, 3 は何れも H.Q. より効力が劣った, hydroquinone 誘導体を更に導入した No. 4, 8, 10 及び活性メチレン基を持つ No. 5, 6, 9 は H.Q. と同等或いはそれ以上の効力を示し, 特に No. 10 は優秀な成績を示した。

Table II. Antioxidative Effect of Mono- and Di-alkylthiohydroquinones for Methyl Oleate (Stored at 40°C)

No.	Sample		P. F. (based on peroxide value)	P. F. (based on increased weight)

	R ₁	R ₂		
12	-S-C ₃ H ₇	-H	19.5	20.9
13	-S-C ₃ H ₇	-S-C ₃ H ₇	1.2	1.2
14	-S-C ₄ H ₉	-H	4.6	3.0
15	-S-C ₄ H ₉	-S-C ₄ H ₉	3.9	2.5
16	-S-C ₈ H ₁₇	-H	2.2	2.0
17	-S-C ₈ H ₁₇	-S-C ₈ H ₁₇	2.6	2.5
18	-S-C ₁₂ H ₂₅	-H	3.2	2.1
19	-S-C ₁₂ H ₂₅	-S-C ₁₂ H ₂₅	1.7	1.5
20	-C ₄ H ₉ (<i>tert</i>)	-H	11.8	8.8
21	-C ₄ H ₉ (<i>tert</i>)	-C ₄ H ₉ (<i>tert</i>)	1.5	1.5
22	-H	-H	5.2	2.9

Table III. Antioxidative Effect of Quinones and Synergists for Methyl Oleate (Stored for 2 Weeks at 40°C)

No.	Sample				Synergist	Increased Weight		Peroxide Value
	(mg)	(0.01N Na ₂ S ₂ O ₃ cc)	
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄				
23	-H	-H	-H	-H	none	26.7	27.6	
24	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	-3.5	3.5	
25	//	//	//	//	V. C. S.	-4.8	7.3	
26	-OH	-OH	-H	-H	none	1.4	8.8	
27	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	5.9	13.8	
28	//	//	//	//	V. C. S.	2.1	10.2	
29	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-H	none	58.2	47.9	
30	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	35.4	33.6	
31	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-OH	-OH	none	53.1	45.6	
32	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	33.7	30.4	
33	-C ₆ H ₄ OH(4)	-C ₆ H ₄ OH(4)	-OH	-OH	H ₃ PO ₄	14.0	23.3	
34	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-H	-H	-H	none	10.1	20.7	
35	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	-7.5	7.3	
36	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-H	-H	none	8.1	18.4	
37	//	//	//	//	H ₃ PO ₄	-4.0	10.3	
38	Vitamin C Stearate				none	52.7	46.5	
39	Hydroquinone				none	3.2	12.5	
40	//				H ₃ PO ₄	-3.9	2.4	
41	Blank					65.9	52.9	

Table II において octylthiohydroquinone を除いて, 何れも monothio 誘導体が dithio 誘導体よりも

抗酸化効力が優れていた. 又導入した alkyl 基の大小による効力の変化は, 一般に低級の alkyl 誘導体の方が高級の alkyl 誘導体よりも効力が強く, 特に No. 12 及び No. 20 は優れていた. しかし他の alkyl 誘導体はいずれも H.Q. より効力が劣っていた.

Table III は benzoquinone 系化合物と, それらに増強剤として燐酸及び vitamin C stearate⁵⁾ を添加して試験した結果を示す. この試験において増強剤を添加した物のうち重量の減少を来した場合があつたので, 重量増加を mg 数, 過酸化価を $N/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の cc 数で示した. この重量減少の機構については検討しなかつた.

benzoquinone 誘導体自体は余り効力なく何れも H.Q. より劣るが, 増強剤を添加すると何れも効力を増強した. このことは増強剤がフェノール性化合物に水素供与体として働くという Mattil⁶⁾, Calkins⁷⁾ 等の説とよく一致する. vitamin C stearate (No. 38) はそれ自体無効であつた. 一般に hydroquinone 系化合物及び quinone 系化合物は油酸メチルに難溶で着色し易い欠点があつた.

なお本研究は岐阜薬科大学で行つたもので, 研究の一部を担当された元岐阜薬大助手加納英夫氏, 元素分析を担当された三共株式会社分析室川本氏に対し謹謝する. なお研究費の一部は文部省試験研究費を以つてこれに当てた. 併せて深謝する.

実 験 の 部

重量増加による効力試験 20 cc 三角フラスコに試料を $1/100 \text{ m mol}$ 精秤し油酸メチル (bp₁₅ 210~213°) 10 g を加えて溶解. これを内径 6 cm のペトリシャーレ 2 箇に分け全量を精秤して 40° の恒温槽中に放置し, 毎日油酸メチルの重量増加を測定. 油酸メチル 5 g に対する重量増加が 60 mg に達した時重量増加による効力を比較した. 効力の表わし方は試料無添加の油酸メチルの重量増加 mg 数を試料添加の油酸メチルの重量増加 mg 数で割つた数を protective factor (P.F. と略す) として表わした.

過酸化価による効力試験 重量増加測定終了時の油酸メチル 1 g について French⁸⁾ 等の方法に従つて過酸化価を測定し, 試料無添加の油酸メチルの過酸化価を試料添加の油酸メチルの過酸化価で割つた数を過酸化価による protective factor として表わした.

増強剤添加による効力試験 油酸メチルに対し燐酸 (比重 1.7) を 0.04%, vitamin C stearate を 0.15% 添加して試験した.

2-Octylthio-*p*-benzoquinone 及び 2,5-diocetylthio-*p*-benzoquinone の合成 *p*-benzoquinone 2.1 g をメタノール 10 cc に溶解し, 5~10° で 1.5 g の octanethiol を加え水浴上で僅かに加温振盪, 直ちに汚褐色の monothio 体, dithio 体の混合物が析出. 吸濾してアセトン 30 cc に溶解, 温時不溶の dithio 体即ち 2,5-diocetylthio-*p*-benzoquinone を浮別する. 収量 1.0 g. 黄褐色柱晶 mp 162°. $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$ 計算値 C 66.64, H 9.15, 実験値 C 66.55, H 9.15. アセトン溶液は熱湯 5 cc を加えて 2-octylthio-*p*-benzoquinone を析出せしめる. 収量 0.5 g. 赤褐色葉晶 mp 95~96° (ブタノールより再結). $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ 計算値 C 66.63, H 7.99, 実験値 C 66.34, H 8.14.

北海道大学医学部薬学科

5) R. W. Riemenschneider, J. Turer: U. S. Pat, 2,383,815(1945) (C. A. **39**, 5517(1945)).

6) H. A. Mattil: Ann. Rev. Biochem. **16**, 177(1947).

7) V. P. Calkins: J. Am. Chem. Soc. **69**, 384(1947).

8) R. B. French, H. S. Olcott, H. A. Mattil: Ind. Eng. Chem. **27**, 724(1935).