

脂肪酸誘導体に関する研究 (第1報)

山漆蠟の成分*(その1)¹⁾

塚本長太郎

Studies on Fatty Acid Derivatives. I Chemical Components of Yama-urushi Wax. (1)

Tyo-taro Tukamoto

山漆 *Rhus trichocarpa* Miq は山林中に多く自生する落葉小喬木で、概形「うるし」に似てゐるが、唯果実は平滑でなく淡黄色の剛毛を有してゐる。山漆の果実蠟成分、特に二塩基性酸に就いて木蠟との比較研究があるが²⁾、木蠟の日本酸に相当する区分として 96° より溶け始め、 102° で透明に溶融する物質が得られてゐる。本品の中和価は日本酸に較べて非常な差があるので、之は恐らく本品の不純な爲であらうとせられてゐる。

著者は金沢市卯辰山で採集した山漆の果実蠟を研究するに際し、主として日本酸を目標としたが、辻本³⁾が木蠟の日本酸分離に用いたメチルエステルの分割蒸溜法に依つた。山漆蠟を鹼化して得られる脂肪酸は大部分パルミチン酸であり、グリセリンの定量結果より山漆蠟は主としてトリパルミチンより成ることを明かにした。木蠟の日本酸に相当する区分としては、文献²⁾と同じく不鋭敏な Fp を示す混合物が得られ、諸種の溶媒より再結晶を繰返しても溶融状態は大して変化しない。滴定の結果は一塩基性酸として分子量 251 (中和価 223.1) であるから大体パルミチン酸位の大きさであるが、その融点から考へて C_{16} 前後のモノカルボン酸ではあり得ない。又日本酸の様な二塩基性酸とする

と、日本酸の分子量は C_{23} 式として 384 であるから之亦大きな差違があつて信じられない。更に本品を NaOH に温時溶解せしめると泡立つて石鹼様に溶ける点は高級の一塩基性酸を思はせられるし、石油エーテルに難溶な点等を顧慮すれば、本品の主体は C_{16} 前後のオキシ脂肪酸であることが予想されるが、之を精製して単一物を得ることは出来なかつた。併し実験之部に記載する通り別途偶然にも確信を持つて単一物と認め得る Fp 87° の物質が得られた。之をトリコカルピン酸 (Trichocarpinsäure) と命名する。

元素分析並びに滴定の結果は $C_{18} H_{36} O_2$ のモノカルボン酸で、アセチルクロリドと加温すると Fp 69° のアセタートを生じるから、トリコカルピン酸はモノオキシステアリン酸であると思はれるが、その性状は既知のモノオキシステアリン酸の何れとも完全に一致しない。

本品は Fp 101° の p-Brom-phenacylester を生じるが、先に述べた日本酸相当区分として得られる混合物が $C_{26} H_{41} O_4 Br$ (Fp 101°) 及び $C_{39} H_{54} O_6 Br_2$ (Fp 134°) 2種の p-Brom-phenacylester を造ることから、此のものはトリコカルピン酸と日本酸 ($C_{23} H_{44} O_4$) の混合物なることが明かである。此の事はその中和価よ

* 化学的にはグリセリトであるから山漆脂と呼ぶ可きであるが慣例に従つて山漆蠟と呼ぶことにする。

1) 薬学雑誌, 62, 375 発表。2) 辻本満丸: 東京工業試験所報告, (25回), 31, [昭5]。

3) 東京工業試験所報告, (25回), 1, [昭5]。

り考へても推定出来る。

比	重	0.941	(アルコール浮游法)
融	点	50~54.5°	(毛細管法)
凝	点	44°	(日本薬局方一般試験法)
酸	数	7.02	(同上)
鹼	化	169	(同上)
ヨ	ード	5.04	(同上)
グリセリン	定量	10.1%	(浸出法)

山漆蠟の特数を表示すれば上の通りであるがグリセリン定量値は大體トリパルミチンとしての理論値 11.4%に近い。特数定量には石油エーテル浸出に依る殆んど白色の物質を用いた。本品は他の脂肪油を混ぜることに依りカカオ脂代用として坐薬基礎剤に利用することが出来る。

最後に、植物鑑定を御願ひした四高名誉教授市村塘氏及び原料製造、特数測定等に協力された池田太郎、山川寛、寺村義之進の三君に謝意を表す。尙ほ本研究に際し費用の一部は文部省科学研究費に依つた。

実験之部

山漆蠟の製造 10~11月採集した山漆の果実を約1年間貯蔵した後、自動抽出器を用ひて石油エーテル或はエーテルで冷浸したが、エーテル浸出で得られる物は着色の程度が強い。石油エーテル浸出では浸出液を放冷して置くと、殆んど白色の純粋な蠟が得られる。得量は原料果実の約12%。

成分の分離 山漆蠟 50g を40% KOH 50cc 及びアルコール 50cc と共に22時間程水浴上で加温して鹼化を終る。次にアルコール分を溜去した後 500cc の水を加へエーテルと振るにエーテル 蒸溜残渣は少量の脂肪様物質を得。水溶液の方は硫酸々性にして析出する脂肪酸を吸引濾過し水洗後濾紙間にて乾燥した後エーテルに溶解して芒硝で脱水しエーテルを溜去して得る残渣を3% HCl 含有のメタノール 150cc と共に約6時間水浴上で加温すれば油状のメチルエステルを析出する。少量の KOH を加へて弱酸性にした後メタノールを溜去して得る残渣をエーテルに溶解し、エーテル溶液を水洗乾燥後エーテルを溜去して得る残渣を減圧蒸溜に附す。浴温 240° 位で K_p : 165~178° で大部分溜出して終ふが、 K_p : 167° の物が主溜分である。

溜出物は直ちに固化し F_p 26°

パルミチン酸 F_p 26° のメチルエステルを鹼化して得る酸を NaOH と加熱して溶解せしめ、熱時 NaCl を加へ、石鹼を析出せしめて濾取し、之を水と共に煮沸して攪拌しつゝ稀硫酸を加へてコンゴロート紙酸性にすると直ちに脂肪酸が表面に浮いて固まる。之をエーテルに溶かして脱水後エーテルを溜去した残渣は F_p 60° であるが、アルコールより再結晶すると F_p 62° の白色結晶となる。カールバウム製パルミチン酸と混融して融点の降下を見ない。

$SOCl_2$ で処理後アニリンを作用せしめると F_p 88° のアニリドを得。

トリコカルピン酸と日本酸の混合物 パルミチン酸メチルエステルを蒸溜後、蒸溜コルベンの残渣 (S) をアルコール性加里で鹼化すれば約 1g の酸が得られる。之をソクスレット浸出器で3日間石油エーテル浸出を行ふに石油エーテル難溶性残渣 0.7g を得。アルコールより再結晶した物は 65° 位より軟化し始め 91~92° 頃で殆んど熔融して終ふが極く微かな濁濁が残つてゐて 102° 頃で全く透明となる。アセトン、クロホルム等で再結晶を繰り返しても熔融状態

は大して変らず、大部分熔融した後の微かな濁濁が残る、

試料 0.123g: n/10-KOH 4.9cc (アルコール溶液でフェノールフタレイン使用) 中和価 223.1, 分子量 251 (一塩基性酸として).

p-Brom-phenacylester: 滴定後のアルコール溶液に p-Brom-phenacylbromid 0.13g を加へ 3 時間水浴上で加温後多量の水を加へて析出物を吸引濾過し、乾燥後熱時アルコールで処理して可溶物と不溶物に分つ.

アルコール不溶物はクロロホルムより再結晶するに Fp 134° の白色結晶となる.

アルコール可溶物はアルコール溶液を冷却すると直ちに白色物を析出する故之をベンゾールから再結晶すると Fp 101° の白色結晶となる.

試料 (Fp 134°) 5.108mg: AgBr 2.518mg
 $C_{30} H_{54} O_6 Br_2$ 計算値 Br 20.57, 実験値 Br 20.97.

試料 (Fp 101°) 6.404mg: AgBr 2.340mg
 $C_{29} H_{41} O_4 Br$ 計算値 Br 16.10, 実験値 Br 15.55.

トリコカルピン酸 上記メチルエステルの蒸溜残渣(S)をアルコール性加里で鹼化後大部分のアルコールを溜去した後水を加へアルカリ性のまゝエーテルと振れば、エーテル層と水層との間に浮遊物を生じるから之を濾取し、硫酸で分解してエーテルに取り、エーテルを溜去した残渣をアルコール次いでクロロホルムより再結晶すれば 87° で全く鋭敏な Fp を示す白色結晶を得る。得量は総脂肪酸 80g より約 2g. アルコ

ール、クロロホルム、アセトンには熱時易溶で冷時難溶、石油エーテル、リグロイン等には極めて難溶、Br, $KMnO_4$ に対して安定.

試料 4.144mg: CO_2 10.910mg, H_2O 4.330mg. —試料 0.130g: n/10 KOH 4.32cc (アルコール溶液でフェノールフタレイン使用).

$C_{18} H_{36} O_8$ 計算値 C 72.00, H 12.00, 分子量 300.

実験値 C 71.80, H 11.69, 分子量 300.

p-Brom-phenacylester: 滴定後のアルコール溶液に計算量の p-Brom-phenacylbromid を加へ水浴上で 2 時間加温後、水を加へて析出物を吸引濾過し、アルコールより 1 回再結晶後ベンゾールより再結晶すれば Fp 101° の白色結晶となり、日本酸との混合物より製した Fp 101° の p-Brom-phenacylester と混融するに Fp の降下を見ない.

アセタート: トリコカルピン酸を小過剰のアセチルクロリドと共に 60~70° で 3 時間加温すると HCl を発生しなくなる。之に水を加へて過剰のアセチルクロリドを分解し析出物を吸引濾過する。之を石油ベンゼンより再結晶すれば Fp 69° の白色結晶を得る.

試料 (60°, 3 時間真空乾燥) 3.318mg: CO_2 8.522mg, H_2O 3.286mg. $C_{20} H_{38} O_4$ 計算値 C 70.18, H 11.11. 実験値 C 70.05, H 11.08.

(昭和17年5月27日受理)