

脂肪酸誘導體に関する研究 (第1報)

山漆蠟の成分 (その3)

塚本長太郎 金庭延慶 金庭照子

Studies on Fatty Acid Derivatives 1. Chemical Constituents of Yama-urushi Wax (3).

By Tyo-taro Tukamoto Nobuyoshi Kananiwa Teruko Kananiwa.

前報において我々は木蠟を材料とし、第1報に報告したトリコカルピン酸の抽出を試みたが不成功に終つた。その時日本酸の p-Brom-phenacylester mp 134° の物質が混合物であることをししゆんし、この加水分解で得られる遊離酸の mp 114° の物質は合成によつて得られた C₂₂、C₂₀ のヂカルボン酸の等モル混合物 mp 113° の物質と混融して融点の降下がないことを示した。今回は山漆蠟から得られた mp 134° の p-Brom-phenacylester についてこのことを示し、且つ C₂₂ のヂカルボン酸の単離に成功したことを報告する。

p-Brom-phenacylester として mp 134° を示す物質は初めハロゲンの定量から C₃₀H₅₄O₆Br₂ 即ち日本酸として C₂₈H₄₄O₄ として発表されたが、計算はむしろ C₂₂H₄₂O₄ に近いことがわかつた。

計算値Br% 実験値Br%

C ₃₀ H ₅₄ O ₆ Br ₂	20.57	
C ₃₈ H ₅₂ O ₆ Br ₂	20.90	20.97
C ₃₇ H ₅₀ O ₆ Br ₂	21.29	

我々は一連のヂカルボン酸の合成を試みたのであるが、合成品の p-Brom-phenacylester の融点で mp 134° の物質は炭素数奇数のものがそれに相当するので炭素数偶数のものは皆約 10°C 高い¹⁾。木蠟及び山漆蠟から抽出された mp 134° の p-Brom-phenacylester は熔け初めの温度と溶け終りの温度が極めて接近し時に

0.5°C 程度で単一物の如く思われた。このことは加水分解によつて得られる遊離酸についても同様であつた。しかしこの場合の遊離酸の融点は 113° で炭素数奇数の二塩基性酸と考えれば C₁₃ か C₁₅ のヂカルボン酸の融点に極めて近いのであるが、これらとの混融はすべて融点の降下を示し、且つ滴定による分子量算出では C₂₁ の二塩基性脂肪酸に少数点以下の差で一致を見た。所で炭素数21のヂカルボン酸は融点が 123°C で遊離酸の融点とは大きな差がある。融点測定における熔融状態等から単一化合物と思われたのであるが、これを C₂₂ と C₂₀ のヂカルボン酸の混合物と考えざるを得なくなつた。そこで我々の合成した C₂₂ と C₂₀ のヂカルボン酸を等モルに混合し、その 0.0712g を一度ペンゼン 10cc に溶かし、析出する mp 113° の物質と混融するに全く融点の降下はなかつた。合成品との融点関係を表示すれば次の如くである。

そこで mp 134° の p-Bromphenacylester から両者の分離を試みたが、クロロホルムを溶媒とする再結晶法は不成功に終つた。次に椎名氏の方法に従い、遊離酸をエチルエステルとし局方アルコールから5回再結晶すれば初め mp 49° のエステルは融点が徐々に上昇して遂に mp 60.5° の光沢ある白色結晶となる。このものは加水分解して遊離酸となし、アセトンから再結晶すれば mp 126° の美麗な光沢ある結晶

物 質	p-Bromphenacylester. mp°C		遊 離 酸 mp° C	
	・ 濕 潤 点	熔 融 点	濕 潤 点	熔 融 点
1 合成 C ₂₀ H ₃₈ O ₄		143.5°		124.5°
2 合成 C ₂₂ H ₄₂ O ₄		140°(?)		125.5°
3 山 漆 C ₂₂ H ₄₂ O ₄				126°
4 木 蠟 C ₄₂ H ₈₂ O ₄		146°		126°
5 山 漆 混 合 物	127°	134°	110°	113°
6 木 蠟 混 合 物	133.5°	134°	113°	114.5°
7 1,2等モル混合物			110°	113°
8 7, 5 混 融			110°	113.2°
9 7, 6 混 融			109°	113°

となる。これは合成品との混融において全く融点の降下を示さない。依つて mp 134° の p-Bromphenacylester はアイコサンヂカルボン酸を含有していたことが証明された。母液からの C₂₀H₃₈O₄ の単離には成功しなかつた。

附 記 山漆蠟²⁾ の成分には従来主成分のバルミチン酸と極く少量の日本酸即ちオクタデカシヂカルボン酸とアイコサンヂカルボン酸及び第1報の塚本前教授のトリコカルピン酸のみ報告されていたが、山漆蠟のメチルエステルの初溜分にステアリン酸とオレイン酸を証明し得たので合せて報告する次第である。

実 験 の 部

p-Bromphenacylester mp 134° の加水分解

エステル 1g, KOH 1g, アルコール 20cc, 水浴上に1時間煮沸して加水分解を終る。放冷し析出せるカリ塩を濾取し、アルコールで数回洗えば純白となる。乾燥して 20cc の水と温めて溶解し、稀硫酸で酸性となしこの時析出せる遊離酸を温エーテルの多量で抽出しエーテルを溜去して乾燥し 10cc ベンゼンから再結晶するに、mp 113° の白色結晶を得。滴定による分子量測定、物質 0.040g N/10 KOH 2.24cc (10 cc アルコール溶液でフェノールフタレイン使用)。分子量 178.57 二塩基性酸として 357.14 計算値 C₂₁H₄₀O₄ 356.53

合成 C₂₂H₄₂O₄, C₂₀H₃₈O₄ の等モル混合物との混融

C₂₂H₄₂O₄ mp 125.5 を 0.0370g, C₂₀H₃₈O₄ mp 124.5 を 0.0342g 即ち等モル比に取り、混合して一度ベンゼン 10cc に溶かし析出せる結晶を取るに mp 113° を示した。先の物質との混融において全く融点の降下を見ない。

アイコサンヂカルボン酸の分離

遊離脂肪酸 mp 113° の物質 0.65g 無水アルコール 20cc, 濃硫酸 0.6g でエステル化する。反応6時間でアルコールを溜去しエーテルに取り、エーテル溶液は水洗3回でエーテルを溜去。20cc アルコールで再結晶するに mp 49° を示した。更に 20cc アルコールから2回再結晶して mp 56°、更に1回 20cc, アルコールから再結晶し、次いで 15cc, アルコールより再結晶すれば、絹糸光沢ある。美しい結晶を得る。mp 60.5° 0.1g, これはアイコサンヂカルボン酸のジエチルエステルの融点に一致する。又椎名氏の記する如く一度熔融して放冷すればよく結晶して霜状となる。

次に mp 60.5° のジエチルエステル 0.1g, 0.5g の KOH, 10cc アルコールとを混じり1時間煮沸して、加水分解を終る。アルコールを溜去し、5cc の水を加えてよく溶かし10%硫酸で酸性とし、析出せる物質は多量のエーテルに移行せしめ、エーテル溶液はエーテルを溜去して、アセトンより1回再結晶すれば mp 126° の美しい白色結晶となる。これは合成した C₂₂

$H_{42}O_4$ mp 125.5° の物質との混融において全く融点の降下を示さなかつた。なお $C_{20}H_{38}O_4$ の単離には成功しなかつた。

ステアリン酸の証明

山漆蠟のメチルエステルを減圧蒸溜して15~20%の減圧蒸溜残渣を除去した初溜部は反復減圧蒸溜を繰返えせば冬期において次第に油状を呈する物質と融点が上昇を來たす物質とを得ることが出来る。数回減圧蒸溜を繰返えして Kp_{3-4} $184\sim 185.5^\circ$ の物質となし、その 8.5g を 200cc のメタノールにて再結晶し若干の高融点を示す物質を除去すれば、mp 36° の物質となる。この 0.7g を 10cc メタノール 1g KOH で加水分解しメタノールを溜去した後 10cc の水を加えて溶かし稀硫酸で酸性として析出する結晶をエーテルに取り、エーテル溶液はエーテルを溜去してアルコールから再結晶すれば mp 66° の稍々不純を思わせる結晶が得られる。この物質 0.4710g を取り N/10 KOH で滴定中和すればその 16.93cc を要する所から分子量を算出すれば 277.61 である。パルミチン酸、ステアリン酸の分子量は 256.3 及び 284.3 であるからこの物質は前者24%、後者76%の混合物と思われる。この割合の両者の混合物も mp 66° である。

p-Bromphenacylester 滴定後 0.5g の p-Brom

-phenacylbromide を加えて1時間湯浴上に煮沸してエステル化し、これをアルコールから再結晶すれば mp 85° となるパルミチン酸の p-Bromphenacylester mp 85° これと混融すれば mp 80° を示し降下す。ステアリン酸の p-Bromphenacylester mp 89° 。これとの混融は 86° を示して降下ないものと思う。

オレイン酸の証明

上記ステアリン酸、パルミチン酸の混合物を取つた母液はメタノールを溜去して更に減圧蒸溜すれば Kp_{3-4} $172\sim 173^\circ$ が主成分である。この初溜の Kp_{3-4} $170\sim 172^\circ$ の物質はより油状を呈するが主成分の前者も亦透明にかたまる。 Kp_{3-4} $172\sim 173^\circ$ の物質をメタノール性カリで加水分解すれば遊離酸は脱水放置しても油状を呈する。この 2g を取り 2g の NaOH を 200cc の水に溶かしたアルカリと混じり氷水 1600cc に注入する。氷冷しつつ 0.8g の $KMnO_4$ を 80cc の水に溶かした溶液を徐々に加え氷冷のまま一夜放置す。反応液は吸引濾過して褐色沈澱を除去し濾液を酸性にして遊離酸を析出せしむ。この遊離酸を濾取して、エーテル、石油エーテル等で洗いアセトンから再結晶すれば mp 130° でオリーブ油から抽出したオレイン酸から合成したデオキシステアリン酸との混融において融点の降下を見なかつた。

文

- 1) 金庭・磯野：本誌，Vol. 2, 30, (1952).
- 2) 木蠟においては一塩基性酸としてパルミチン酸，ステアリン酸，アラキニン酸，パルミトリツク

献

酸 (7-Hexadecyonic acid) イソ酪酸等が報告されている。

(薬劑学教室)

(昭和27年3月31日受理)