

## 鼠癩系抗酸性菌の脂肪に就て

前田研究室

醫學士 明石修三  
谷上國雄

著者等は鼠癩系抗酸性菌の化學的成分の研究に於て先づ其諸成分の系統的分離を行ひ、脂肪、磷脂體、蠟、糖、鹽基、蛋白等の諸成分の含有狀況の概略を明にし得たることは既に前回の報告に述べた(化學研究所講演集第8輯)。今回は其脂肪に關する研究結果を報告せんとす。

さて結核菌並に之に近似的關係にある諸種抗酸性菌のリポイドと呼ばれてゐるものはアセトン可溶性脂肪、磷脂體及び蠟の三者の總稱であつて、菌體に多量に含有せられ、夫等は何れも生物學的並に化學的に特異な作用及び性質を夫々有してゐる重要な物質である。其中の一つであるアセトン可溶性脂肪は一般天然脂肪の如くグリセリドではなく糖類(Trehalose)或は未知高分子アルコールと脂肪酸とのエステルであると報告されてゐる。而して其脂肪酸は普通脂肪酸の他に尙二三の未知の高級飽和液體脂肪酸の存在が認められ、即ち Tuberculostearinsäure  $C_{19}H_{38}O_2$ 、Phthionsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  等が夫である。是等は飽和酸でありながら不飽和酸の如く融點低く Tuberculostearinsäure (F.  $14\sim 15^\circ$ ) は常溫で液狀を呈し Phthionsäure (F.  $28^\circ$ ) は軟固體である。何れもメチル基の側鎖を有し、前者は 10-Methylstearinsäure であり後者は更に多くのメチル側鎖を有し、光學的に活性である。尙興味ある事實は生物體反應であつて Phthionsäure の微量を動物體内に注入すれば局所に結核菌の注入を俟たずして結核類似の病竈を誘發せしめる現象が夫である。

本研究は主としてアセトン可溶脂肪に就て成分の分離實驗を行つたものである。

### 實 験 の 部

#### I アセトン可溶中性脂肪及び遊離酸の分離

前回の報告に於て脂肪は  $F_1 F_2 F_3$  の3フラクチオンに區別して分離した。是等の脂肪は本鼠癩系抗酸性菌にあつては其總リポイド含有量の約80%を占め又乾燥菌體に就いて云へばその20%以上に相當する重要な菌體成分である、3フラクチオンの分別は溶剤であるアセトンに對する溶解度の難易に基いてなされたものであつて、 $F_1$  は  $0^\circ$  のアセトンも容易に溶解し Anderson の所謂 Acetone Soluble fat に該當しアセトン可溶性脂肪の代表的フラクチオンで

ある。F<sub>2</sub> は 0° よりも温度高きアセトンには可溶であるが、氷冷すれば析出する部分である。F<sub>3</sub> は磷脂體の精製操作により粗磷脂體から分離せられた脂肪分であつて 3 フラクチオン中最もアセトンに難溶である。而して F<sub>3</sub> は窒素及び磷含有量極めて低く又比較的粗硬な物質であつて、之は恐らく磷脂體と軟質蠟との混合物と推察される。或は又之が人癩菌の蠟より分離された Leprosin 即ち固體グリセリドと蠟との混合物である所の蠟様物質をも含んでゐる如くにも考へらる。尙又 F<sub>1</sub> と F<sub>3</sub> との中間フラクチオンである F<sub>2</sub> は此兩者の混合物であると見做してよいであらう。次に F<sub>1</sub> F<sub>2</sub> F<sub>3</sub> 脂肪フラクチオンの諸性質及び收量を第 1 表に掲ぐ。

第 1 表

	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>
融 點	25—28	35—38	40—45
酸 價	77.4	37.6	19.5
鹼 化 價	189	178	167
沃 素 價	56.4	38.5	38.0
ライヘルト・マイ スル價	1.4	—	—
ポレンスケ價	0.9	—	—
收 量 g	177.6	53.0	86.0

上表を見ると各フラクチオン就中アセト

ン可溶性脂肪 F<sub>1</sub> に於て酸價著しく高く遊離脂肪酸が多量に含まれてゐることが首肯される。從來各種細菌から分離研究された脂肪に就いては例外なく酸價が極めて大であることが共通點の一つであるが、之は恐らく菌體の培養並に採集操作中に菌體內で

中性脂肪が酵素的分解を受けて二次的に生成した脂肪酸、即ち死後的産物の爲であつて、無論生活細胞中に遊離脂肪酸がかくも多量存在するとは考へ難い。此事實が細菌の生活機能と如何なる關係にあるか或は又如何なることを意味するものであるかは未知の問題であるが、何れにせよこの遊離酸と中性脂肪とを分離して別個に検査することは無意義ではない。次に第 2 表によつて 3 フラクチオンから別々に得た遊離酸及び中性脂肪の成績を一括して示す。

第 2 表

	F <sub>1</sub>		F <sub>2</sub>		F <sub>3</sub>	
	中性脂肪 液體(褐)	遊離酸 軟固體(褐)	中性脂肪 固體(淡黄)	遊離酸 軟固體(淡黄)	中性脂肪 硬固體(黄)	遊離酸 硬固體(黄)
融 點	13—16	—	33—35	—	39—42	—
沃 素 價	59.1	—	38.6	—	39.3	—
鹼 化 價	177	—	169	—	129	—
不 鹼 化 物 %	8.4	—	6.3	—	16.3	—
アセチル價	29.1	—	43.8	—	43.8	—
收 量 g	85.1	59.5	33.9	10.8	49.6	8.6

上表に依れば原脂肪 F<sub>1</sub> F<sub>2</sub> F<sub>3</sub> から得た各中性脂肪及び遊離脂肪酸は夫々アセトンに対する溶解性の減少すると共に融點高く硬さを増してゐることが認められる。特に注意を惹く點はアセトン可溶性原脂肪 F<sub>1</sub> は常温で軟固體 (F 25—28°) であるのに拘らず夫から遊離脂肪酸

を分離して得た中性脂肪が液體 (F 13—16°) であること又夫ばかりでなく其沃素價が液體脂肪としては著しく低いことでは明に所謂特種飽和液體脂肪酸の多量存することを暗示するものである。以下脂肪の代表的フラクチオンである此アセトン可溶性中性脂肪に就いて得た結果を述べ、夫に引續いて各フラクチオンから集めた遊離脂肪酸を總括的に検査した成績を記することにする。

## II アセトン可溶性中性脂肪の検索

### 1) 脂肪の鹼化

20 g を 6% アルコール性カリ 250 cc と共に 3 時間水浴上で窒素ガスを通じつゝ煮沸す。

### 2) 不鹼化物抽出

アルコールを減壓にて溜出し液量を半分となし之に等量の水を加へ、エーテルを以て數回抽出し、エーテル液より水洗乾燥後蒸溜し軟膏様の不鹼化物 1.61 g を得た。

### 3) 混合脂肪酸の分取及び固體酸液體酸の分離

不鹼化物をエーテルにて抽出した殘液は稀硫酸で、コンゴール赤酸性となし析出した脂肪酸を濾別し、更に水層はエーテルにて抽出す。こゝに得た總混合脂肪酸をアルコールに溶しアルコール性カリで中和し、醋酸鉛水溶液 1000 cc (20 g 醋酸鉛含有) を加へ攪拌す。氷室に一夜放置後濾過、沈澱を熱湯にて洗滌す、鉛鹽は濾紙間に押し充分水分を除去後 300 cc エーテルに細く分散せしめ 30 分煮沸、ついで氷室に一夜放冷し遠心し沈澱は 200 cc のエーテルで 3 回洗滌し、茲に得たエーテル可溶性及び不溶性脂肪酸鉛を常法により處理し、脂肪酸となす。(以上鉛鹽エーテル法) かくして微黄色の固體酸 4.31 g 褐色の液體酸 11.73 g を得た。

### 4) 水溶性成分 (グリセリン) の分離

混合脂肪酸の分取に際し殘された水層は之を中和後減壓蒸溜し、蒸溜殘渣を多量の硫酸バリウムとよく混和し更に無水磷酸上に減壓乾燥す。乾燥混和物をソクスレー抽出器に移し乾燥純アセトンを以て 6 時間抽出す。アセトン抽出液を蒸發すれば 1.15 g の甘味ある黄色粘稠性物質を得。之は減壓にて再蒸溜すれば無色透明液となり更に之からグリセリンの確證として融點 76° の Tribenzoate 誘導體をつくつた。次にアセトンによるグリセリンの抽出殘渣は水にて抽出し、その水溶液について糖の検索を試みるに  $\alpha$ -Naphthol による Molisch の糖反應は、陽性なるもアムモニヤ鉛鹽法によつて沈澱を生ぜず故に糖は存するも極微量に過ぎないことが認められた。

### 5) 固 體 酸

上述の固體酸をメチルエステルとして其 830 mg を用ひ、高度真空分別蒸溜を行ひ第 3 表に

示す如き成績を得た。

第 3 表

フラクチオン	分溜油浴 の 温 度	圧 力 mm <sup>-4</sup>	エステル の 收 量 mg	遊離酸の 融 點	遊離酸の 中 和 價
I	65—85	1×10	182	58—59	228
II	90—100	〃	245	60—61	221
III	100—115	〃	169	53—54	208
IV	120—185	3×10 <sup>-4</sup>	65	67—72	167

各フラクチオンより遊離したる遊離酸の融點，中和價から判断して I フラクチオンはパルミチン酸及びミリスチン酸の混合物であり，II フラクチオンは殆んど全部パルミチン酸と考へられる。III フラクチオンはアルコールから再三再結晶を繰返し行つたが純粋なステアリン酸を分離し得なかつた。然し中和價及び融點よりしてパルミチン酸ステアリン酸の不純な混合物と見做される。IV フラクチオンはアルコールから再結晶の結果最後に融點 79.5—80° の結晶を得た。エルカ酸から製つたペーエン酸  $C_{22}H_{44}O_2$  (融點 79—08°) との混融試験に於て，融點降下を示さず，従つてペーエン酸なることを確めた。尙 III フラクチオンには其中和價の示す通りペーエン酸以外  $C_{20}$  及び  $C_{24}$  酸の存在することを推定しても恐らく間違なからうと思ふ。之を要するにアセトン可溶性脂肪の固體酸はパルミチン酸が首位を占め夫以外ステアリン酸ミリスチン酸ペーエン酸  $C_{20}$ ,  $C_{24}$  酸等が少量宛含まれてゐることが略想像出来る。

#### 6) 液體酸フラクチオンより色素成分の分離。

鉛鹽エーテル法により固體酸を分別して得たる液體酸は強く褐色に着色し，中性脂肪中の色素は殆ど此フラクチオンに移行せることを認めた。この色素を分離する目的を以て液體酸をメチルエステルとなす。即ち液體酸フラクチオン全部を 50g メタノールに加温溶解し 6g 鹽酸含有メタノールを加へ 3 時間水浴上で加温し，ついでメタノールを減壓蒸溜し殘渣をエーテルに溶し 3 回水洗後エーテル液を無水芒硝を以て乾燥後エーテルを溜出す。こゝに得たメチルエステルのエーテル溶液を試に 0.5% 重曹水を以て振盪するに重曹水は着色せず。若し結核菌リポイド中に含まる色素 Phthiocol が存するならば此際色素は重曹水に移行する筈であるから Phthiocol は存在しないと考へてよい。次に Chromatograph 法により，色素の吸着分離を試みた。試料 10.69g を 150 cc ベンゼン(沸點 70—84°)に溶し Brockmann の  $Al_2O_3$  及び Fasertonerde (メルク) を以て重積填充したる吸収管 (7×2.5 cm) を反復吸引濾過せしめたるに上層の  $Al_2O_3$  は短くて境界鮮明な淡紅色と比較的長くて境界不分明な褐色の二層に分たれ，之に續く中層の Fasertonerde は微黄色に着色し下層の  $Al_2O_3$  は無色の儘残つた，殆んど無色に脱色された濾液

からは溶剤を蒸發し淡黄色の油狀物質 8.24g を得た、又吸着成分は微紅色素を除けばベンゼン、アルコール混液 (1:1) で容易に溶出され微紅色素は鹽酸含有アルコールにより始めて溶出さる。ベンゼン、アルコール溶出液からは溶剤を蒸發濃縮して 1.40g の黄褐色の軟膏様物質を得た。尙此色素吸着試験は原中性脂肪に就ても同様に行ひ類似の成績を得た、即ち 2.15g の中性脂肪を 30g のベンゼンに溶し色素吸着の結果濾液からは 1.58g の淡黄色油狀物質を、又溶出液からは 0.42g の赤褐色軟膏様物質が分離された。この被吸着物中には色素以外の物質も多少含まれてゐることゝ思はれるが夫等に關しては未だ明でない。

7) 液體酸フラクチオンより飽和及び不飽和液體酸の分離

前記の如くして脱色したる液體酸メチルエステル 7.34g を再溜アルコール 100cc 再溜クロホルム 100cc の混合溶剤に溶し PtO<sub>2</sub> を觸媒として前後 2 回觸媒を更新し水素添加す。水素添加物は室温にて固體である。これを鉛鹽エーテル法により固體酸 6.37g 液體酸 0.97g に分離し得た。此固體酸は原中性脂肪中に存する不飽和液體酸に又液體酸は飽和液體酸に相當するものである。次にこの兩脂肪酸に就いて述べる。

8) 中性脂肪中の不飽和液體酸

水素添加によつて得た固體酸は之をメチルエステルとなし高度眞空分溜を行つた、其主溜分は I フラクチオン (100~120°, 1×10<sup>-4</sup> mm) 及び II フラクチオン (120—130°, 1×10<sup>-4</sup> mm) であり、前者よりパルミチン酸ステアリン酸の混合物を又後者よりステアリン酸を分離した、従つて原中性脂肪中に含まれてゐる主なる不飽和液體酸は、オレイン酸とパルミトオレイン酸であることが判る。

9) 中性脂肪中の飽和液體酸

水素添加後上記固體酸を分離して残つた液體酸は温度 10° に於ては軟固體にして、23° に於て融けて透明となる。n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4491. 旋光度は殆んど認めず。沃素價 = 0.58 (Mikrokaufmann 法)、即ち茲に得た液體酸は飽和液體酸であることを確めた、之は再びメチルエステルとなし、其 750 mg について高度眞空分溜を行ふ。其結果第 4 表の如く I, II, III, の 3 フラクチオンと少量の蒸溜殘査とを得た。

第 4 表

フラクチオン	分溜油浴温度	壓力mm	エステルの 收量 mg	遊離酸の 中和價	分子量
I	115—130	2×10 <sup>-5</sup>	210	180.6	305
II	185—205	3×10 <sup>-4</sup>	71	136.5	411
III	230—250	5×10 <sup>-3</sup>	78	103.9	540

各フラクチオンは遊離酸となし夫々その中和價から分子量を求めた。Iは明に Tuberculostearinsäure  $C_{19}H_{33}O_2$  の分子量 298.3 に可成りよく一致し、又夫に似て常温で液體である。IIは軟固體で其分子量は Phthionsäure  $C_{26}H_{42}O_2$  の分子量 396.4 に近値してゐる。IIIは Phthionsäure よりも更に高分子液體酸の存在を暗示してゐるが大量の試料について精査する必要がある。この成績から見れば結核菌中に飽和液體酸として存する Tuberculostearinsäure, Phthionsäure 等が本抗酸性菌の中性脂肪中にも同様に含まれてゐることが認められる。

#### 10) 不 鹼 化 物

先に分離した不鹼化物は Whitby 氏ステリン反應が陰性であり、又デギトニンによつても沈澱を生じない事等からステリンを缺いてゐる。この點抗酸性菌初め、他の細菌脂肪中にステリンの存在しない事實によく一致する。又フェノールの鹽化鐵反應を検するに同じく陰性であり、之は癩菌リポイド中に見出された Leprosol の存在を否定す。不鹼化物の残り全部は無水醋酸と共に加熱してアセチル化し、之を高度真空分溜 ( $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$  mm) に附し、I (175—190°) II (190—230°) III (230—260°) の3フラクチオンと蒸溜残渣とを得た。其中の主溜分である、Iフラクチオンに就ては次の如き結果を得た。即ち之は淡黄色中性の軟膏様物質であつて、分子量 (Mikrorast 法) = 424.1, 沃素價 (Mikrokaufmann法) = 71.9, アセチル價 (Kuhn-Roth ミクロ法) = 130.8 を與へた。之に依れば此物質は二重結合 2個水酸基 1個を有する高級不飽和アルコールであることが略々推定される。尙I以外の他のフラクチオンには更に異つた高級アルコール或は重合物質等が存する筈であるが未定である。上記のアルコールは勿論脂肪とエステルをなし中性脂肪中に軟質臘を形成して存するものと解すべきであらう。

#### III 遊離脂肪酸の檢索

原脂肪  $F_1, F_2, F_3$  中に遊離状態に含まれてゐた脂肪酸を夫々  $F_1, F_2, F_3$  遊離脂肪酸と呼ぶ事にする。之等遊離酸は夫等が分離せられた中性脂肪とは元來密接な關係に在るものではなく、唯アセトンに對する溶解度の近似性に従つて偶然に同一フラクチオンを構成する様に關係づけられたことは申す迄もない。尤もこの場合遊離脂肪酸と中性脂肪とが相互的溶媒として作用する可能性も全然ない譯ではない、さて遊離混合酸を固體酸と液體酸とに分別するに當り、便宜上性質の比較的似た  $F_1, F_2$  遊離酸を一つに合併し、 $F_3$  遊離酸は硬くて融點高く別個に取扱ふことにした。此際鉛鹽エーテル法を採用したが鉛鹽アルコール法は全く不適當であることを認めめた。夫は特種飽和液體酸の鉛酸の一部が熱アルコール難溶性で、固體及び液體酸の分離が巧に行はれぬからである。結果は第5表に示す如くである。

第 5 表

	融 點	遊離酸 (F <sub>1</sub> +F <sub>2</sub> )		遊離酸 (F <sub>3</sub> )	
		固 體 酸	液 體 酸	固 體 酸	液 體 酸
融 點		48—49	—	72	—
中 和 價		197	150	166	138
沃 素 價		5.5	60.7	8.7	36.9
收 量	g	24.4	34.9	2.9	2.8

上表に依れば F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub> 遊離酸の固體酸と F<sub>3</sub> 遊離酸の固體酸との間には融點，中和價の上に著しい差違があり，従つて之を別個に検査することとし，液體酸の方は便宜上之を合併して試験することとした。

1) 遊離固體酸 (F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub>)

之を遊離固體酸 (F<sub>3</sub>) と比較すると融點著しく低く平均分子量も可成り小である。エーテル，アセトン，クロホルム，ベンゾール，ヘキサン，ペンタン等に易溶であるがアルコール，メタノールは温時可溶で放冷すれば結晶を析出する。従つてアルコール，メタノール，エーテルを適宜溶剤に選擇し分別結晶法を施して次の如き種々のフラクチオンに分つことが出来た。

第 6 表

		遊離固體酸 (F <sub>1</sub> +F <sub>2</sub> ) アルコール (300 cc)									
		濾液 濃縮メタノール(200cc)冷却(10°)				沈澱 アルコール(350cc)					
		濾液 冷却(5°)		沈澱 B <sub>1</sub>	濾液 100cc 迄濃縮		沈澱 エーテル(50cc)				
		濾液 濃縮 95%メタノール (200 cc)		沈澱 B <sub>2</sub>	濾液 A <sub>4</sub>	沈澱 A <sub>3</sub>	濾液 A <sub>2</sub>	沈澱 A <sub>1</sub>			
		濾液 B <sub>4</sub>	沈澱 B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>
融 點		43—44	57—58	56—57	52—53	50—53	70—72	74—76	80—82		
中 和 價		204	211	208	201	212	159	136	145		
C 數		C <sub>16—18</sub>	C <sub>16—18</sub>	C <sub>16—18</sub>	C <sub>16—18</sub>	C <sub>16—18</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>&gt;26</sub>	C <sub>26</sub>		
收 量	g	2.84	5.90	3.13	5.00	2.92	0.52	1.40	1.20		
收 量	%	12.4	25.7	13.7	21.8	12.8	2.2	6.1	5.2		

上表に於ける各フラクチオンの C 數は融點を考慮し中和價から推定したのであるが，夫に依ると本固體酸の大部分はステアリン酸 C<sub>18</sub>，パルミチン酸 C<sub>16</sub>からなり，更に高分子酸としては C<sub>26</sub> 酸（所謂セロチン酸），C<sub>22</sub> 酸（ペーエン酸）等も少量宛存することが窺はれる。

2) 遊離固體酸 (F<sub>3</sub>)

本固體酸は融點高く、中和價小さく従つて高分子酸が多く含まれてゐることが想像される。分別結晶法は前回と異り最初にクロ、ホルムを用ふると最も効果的であり以下第7表に示した如く、アセトン、ペンタン、ヘキサン、アルコール等を用ひ8フラクチオンに分つことが出来た。

第 7 表

		遊離固體酸 (F <sub>3</sub> ) クロ、ホルム (30cc)							
		濾液 アセトン				沈澱 アセトン			
		濾液 冷却		沈澱 B <sub>1</sub>		濾液 ペンタン		沈澱 ヘキサン	
		濾液 80%アルコール		沈澱 B <sub>2</sub>		濾液 A <sub>4</sub>		沈澱 A <sub>1</sub>	
		濾液 B <sub>4</sub>		沈澱 B <sub>3</sub>					
		B <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>
融 點		51—54	55—56	73—74	68—73	50—51	76—76.5	76—77	82—83.5
中 和 價		211	190	140	105	—	160	—	150
C 數		C <sub>16—18</sub>	C <sub>18—20</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>35—36</sub>	—	C <sub>22—24</sub>	—	C <sub>24</sub>
收 量 g		0.560	0.180	0.085	0.390	0.038	0.040	0.057	0.770
收 量 %		26.4	8.5	4.0	18.4	1.8	1.9	2.7	36.3

上表の示す所に依れば本固體酸にはパルミチン酸、ステアリン酸も含まれてゐるが大半は夫よりも高級な酸よりなり、就中 C<sub>24</sub> 酸(所謂リグノセリン酸)が多量に含まれ、更に高級なる C<sub>35—36</sub> 酸の含量も少ない。尙これ以外に C<sub>20</sub> 酸(アラキシン酸), C<sub>22</sub> 酸(パーエン酸), C<sub>20</sub> 酸(所謂セロチン酸)も微量乍ら、存することがほど推定出来る。

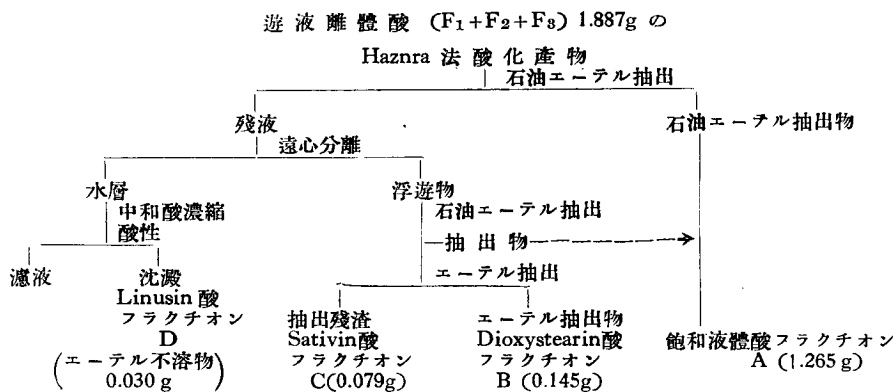
3) 遊離液體酸 (F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub> + F<sub>3</sub>)

F<sub>1</sub> F<sub>2</sub> F<sub>3</sub> 3 フラクチオンより得た遊離液體酸は全部合して總量 37.7g である。暗褐色の液體で中和價 150, 沃素價 58.9 を示した。常溫で液體であるに拘らず沃素價が低いことは明に飽和液體酸が存することを暗示するものである。かゝる飽和液體酸が果して幾何含まれてゐるか、又其他に主なる不飽和液體酸として如何なるものがあるかを知らんとして一小部分の液體酸(1.877g) について檢べた成績を述べる。方法は飽和不飽和液體酸の分離を沃素添加法に依らず Hazura 氏酸化法に従つて行つた。此方法に依れば不飽和酸はオキシ酸に酸化せられ石油エーテルに不溶となり、一方飽和液體酸は未變化の儘残り石油エーテルに可溶である筈である。又沃素添加法の場合の如く少量のリノール酸、リノレン酸が存してゐても夫を當然見失ふ様な缺點はこの



場合ないと考へられる。先づ試料 1.877g をとり 0.67g の苛性カリを水溶液として加へついで水を加へて全量を 200cc とす。こゝに得た強アルカリ性石鹼液を寒劑にて冷却し、之に過マンガン酸カリ 1.22g (計算量の 1.3 倍) を 200cc の水にとかし氷冷した溶液を約 15 分間を要して注加し、其後直に亜硫酸ガスを通じ、この際析出した白色絮状物質は濾別し難く、よつて反應混合液は析出物と共に其儘石油エーテルで抽出し、こゝに得た石油エーテル抽出液は次に述べる石油エーテル洗液と合し溶媒を蒸發すれば、石油エーテル抽出物 A 即ち飽和液體酸フラクチオンを得。石油エーテル並に水に不溶の白色析出物は遠心分離すれば上層に集り水層と分離しこの白色浮遊物を更に一回石油エーテルにて洗ひ、次にソクスレー浸出器によりエーテルを以て長時間抽出す、エーテル抽出液を蒸發して得た物質を B とす、之はエーテル可溶性オキシ酸を含み Dioxystearin 酸フラクチオンに相當す。又エーテル抽出残渣 C はエーテル不溶性の Sativin 酸フラクチオンである、さきに遠心分離により分けられた水層は中和後濃縮し酸性にすれば微量のエーテル難溶、アルコール易溶の液状物質 D を得た。之は Linusin 酸フラクチオンに該當するものである。次に此分離法を更に第 8 表により明示し、併せて各フラクチオンの收量を附記する。

第 8 表



a) 飽和液體酸フラクチオン

A フラクチオンは粘糊性液體で其鉛鹽は悉くエーテルに可溶性であり、沃素價 12.5 である所からすれば殆んど大部分が飽和液體酸であると見做すべきである。又中和價 152 からすれば Tuberculostearinsäure, Phthionsäure 及び其他の不明の高級酸の混合物と考へられる。又此處に得た液體酸の收量の 68% にも昇ることはその中に少量の不飽和酸の存在を考慮するにしても遊離液體酸中の飽和液體酸含有率は 60% 近く即ち過半數を占むることが理解し得る。

b) Dioxystearin 酸フラクチオン

エーテル抽出分 B を先づ少量のエーテルを以て簡単に洗ひ、ついで不溶物質を 95% アルコールから再結晶すれば融點 129—130°, 中和價 178 の結晶を得。Dioxystearin 酸 (メルク) の精製品 (F 129.5—130.5°) と混融して融點降下せず。この Dioxystearin 酸の確認に依つて原脂肪酸中に Olein 酸が存したることが明である。

C) 其他のオキシ酸フラクチオン

エーテル不溶の Sativin 酸フラクチオン C は 30—, 50—, 75% 熱アルコールより順次數回再結するに最後に融點 129—130° の物價を得た。中和價 169 であるが Sativin 酸 (F. 173—1740°) でないことは前者が熱湯に不溶であり後者が可溶であることから判る。Dioxystearin 酸と融點が一致し混合物の融點も 129° である。然し中和價は Oxyarachin 酸 (F. 127.5—128°) に一致す。若し後者であるとすれば原脂肪酸中には、Arachidon 酸が存したのであるが詳細は不明である。兎に角此 Sativin 酸フラクチオンには本来の Sativin 酸が存せず従つて原脂肪酸中にはリノール酸を缺いて居り、又一方 Linusin 酸フラクチオン D にも少量の油状物質を得たる他、Linusin 酸を證明しない點よりしてリノレン酸の存在も否定し得らる。以上述べたる Hazura 氏酸化法の成績を綜合すると F<sub>1</sub> F<sub>2</sub> F<sub>3</sub> 液體酸は飽和液體酸が過半部を占め残りの主要部分はオレイン酸と見做すことが出来る。

實 験 結 果 の 總 括 並 に 結 論

本鼠癩系酸性菌の脂肪就中アセトン可溶性脂肪と總脂肪中に多量に含有される遊離酸とを各別個に檢索して得たる結果を總括し結論を求むれば次の如くである。

1) 該脂肪は明に液體グリセリドにして結核菌脂肪に見るが如く糖と脂肪酸とのエステルではない。不鹼化物としてステリンを證明しない代に高級不飽和アルコールを得た。之はやはり脂肪酸とエステルを形成し軟質蠟として液體グリセリド中に混在せるものと認む。脂肪酸に就ては固體酸及び液體酸の含有比は略 1:2 であり固體酸としてはパルミチン酸最も多くその他ステアリン酸、ミリスチン酸、ペーエン酸等が含まる。一方液體酸は大量の不飽和液體酸と少量の特異飽和液體酸とよりなり、前者は主としてパルミトオレイン酸、オレイン酸であるが、後者は結核菌脂肪に初めて見出されたるツベルクロステアリン酸、フチオン酸、及び未知の高級脂肪酸を含む。脂肪可溶性色素はクロマトグラフ法に依り吸着分離される程度で純粹には得られぬ然し結核菌リポイド中の色素 Phthiocol でないことだけは確である。

2) 總脂肪より分離した遊離脂肪酸を總括的に眺めると、固體酸及び液體酸の比は大體 4:6

で液體酸の方が固體酸よりも多く遊離状態になつてゐることが判る。固體酸としてはパルミチン酸、スアリン酸が斷然多いが夫以外アラキニン酸、ペーエン酸、 $C_{24}$  酸(所謂リグノセリン酸)、 $C_{26}$  酸(所謂セロチン酸)及び更に遙に高級の  $C_{35}$ — $36$  酸が含まれてゐる。又液體酸の方はその60%近くが前記特異飽和液體酸であり残り大部分はオレイン酸が代表してゐる。従つて總遊離脂肪酸中に存する飽和液體酸の量は可成り大量に上る譯であり、果してこの種脂肪酸が他の脂肪酸に比較して中性脂肪から鹼化遊離され易いか否かは不明であるとしても、多く遊離されてゐると云ふ事實は此種脂肪酸の發揮する特有な生物刺戟作用を考へ合せて寔に興味ある所見と思ふ。

終に臨み本研究の續行に對し獎學資金を下附援助せられし服部報公會に謝意を表す。