

蛹油不飽和脂肪酸の成分に就て

工學士 木村和三郎

工業化學雜誌 第三五八號

昭和二年十二月五日發行別刷

工業化學會

蛹油不飽和脂肪酸の成分に就て

工學士 木村和三郎

蛹油に関しては既に辻本満丸氏、川瀬惣次郎氏等及び喜多研究室等の研究あれど不飽和脂肪酸成分の研究結果は各々多少相異せり

辻本満丸氏（本誌明治三十八年第八編 385頁）は長野産蛹油の不飽和脂肪酸に臭素添加及びヘズラ氏法酸化を行ひリノレン酸及び油酸を検出し其含有量は液體酸の沃素價より計算すれば相半ばする如きも六臭化ステアリン酸及び二水酸化ステアリン酸の生成量より見ればかく多量のリノレン酸及び油酸のみが存在する事は疑はしく別に或種の未知の不飽和酸が多量に存在すべきことを推察せり

同氏（J. Coll. Eng. Tokyo Imp. Univ., Vol. IV., No. 2, 1908）は又三重縣の春蠶干蛹油より鉛鹽エーテル法にて分離せる不飽和脂肪酸より二水酸化ステアリン酸、リノシン酸、イソ・リノシン酸（174°C）の他に元素分析の結果よりサチピン酸異性體とみるべき酸化酸を分離せり其融點 154°C なれど更に精製すれば融點 164°C、174°C 等の物質となる此事實より油酸及びリノレン酸の他にリノール酸及び其異性體の存する事を認めたり

同氏（本誌大正三年第一七編 138頁）は又茨木産蛹油に就き其不飽和脂肪酸の水素添加物は殆んど全部ステアリン酸なる事を確めたり

川瀬惣次郎氏等（日本化學會誌大正一〇年第四二帙 181頁）は生絞郡是蛹油より鉛鹽アルコール法にて分離せる液體脂肪酸（沃素價 176）より臭素誘導體として六臭化ステアリン酸 38.1% エーテル可溶、石油エーテル不溶油狀六臭化物（臭素含有量 62.49%、中和價 67.93—77.85）11%、可溶性油狀二臭化物（臭素含有量 36.22%）12.7%を得て蛹油の液體脂肪酸は凡そ 80% の油酸と凡そ 20% のリノレン酸よりなりリノール酸は存在するも微量にすぎずとせり此結果より液體酸の沃素價を計算すれば 126 にして實驗數の 176 に對し約 50 單位の不足なり

氏等は又郡是蛹油の水素添加物中固體酸としては新に只ステアリン酸のみ生ずる事を認めたり

加藤二郎氏（日本農藝化學會誌大正一三年第一卷 379頁、中央試驗所報告大正一一年第七輯 372頁）は滿洲産蛹油の液體酸より臭化物として六臭化ステアリン酸 45%、石油エーテル不溶性固體臭化物（臭素含有量 61.95%）0.5%及び油狀二臭化物（臭素含有量 36.20%）を得又酸化生成物として二水酸化ステアリン酸、リノシン酸の他にサチピン酸を得て柞蠶蛹油の不飽和脂肪酸は凡そ 17% のリノレン酸と凡そ 83% の油酸よりなりリノール酸含有量は微量なるものゝ如きも此結果より液體酸の沃素價を計算すれば 121 となり實驗數遙かに過大なれば他にリノール酸の存在を推定せざるべからずとせり

喜多研究室前報告、本誌大正一三年第二七編 952頁）に於ては種々の程度の水素化郡是蛹油の液體脂肪酸の混合臭化物よりエーテル不溶性六臭化物を除きたる油狀臭化物中に四臭化物の存在を認め蛹油不飽和酸中多量の

リノール酸の存在は決定せり

鳥居規之氏(未發表論文)は郡是蠅油より鉛鹽エーテル法及び鉛鹽アルコール法にて分離せる不飽和脂肪酸に臭素添加しリノール酸四臭化物と認むべき油狀臭化物を分離せり

以上諸研究の結果によれば蠅油不飽和脂肪酸は C_{18} 酸よりなりリノレン酸列以上の高度不飽和酸を含有せざる事明かにしてリノレン酸油酸の他にリノール酸異性體の多量が存在するものの如きも其臭素及び水酸化酸誘導體の研究なほ充分明かならざる點なしとせずよりて著者は更に蠅油不飽和酸の研究を行ひ臭素誘導體としてはリノール酸臭化物と認むべき油狀臭化物を得又水酸化酸誘導體として融點夫々 156°C 及び 173°C なる二種のサチビン酸の稍と多量を分離し蠅油不飽和脂肪酸中リノール酸含有量の微量にあらざることを確め得たるを以て以下に報告せんとす

實 験 の 部

供試の蠅油は京都府綾部町郡是製絲會社に於て春蠶生蠅より同會社の方法により新に採取せり即ち生蠅を鹽で直接水蒸氣を以て3—5分間煮沸し手壓機にて壓搾し滲出液は木槽中に放置して上下層に別れ來る不純物を除去す精製には或は少しにても不飽和酸の性質を變ぜん事を慮りて酸及びアルカリ處理を行はす熱湯と攪拌洗滌し惡臭の殆んど消滅するに至らしめ置き置いて別る蛋白質及び水を除き乾燥濾紙にて濾過すかくて得たる精製油は透明なる淡黃色を呈し其性質次表の如し

物 理 的 性 質

比 重 $d_4^{20} = 0.9259$	比 粘 度 $\eta^{20} = 46.05$	比 屈 折 $n_D^{20} = 1.4707$	色 價* F.Zj = 7.2
----------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------

化 學 的 性 質

	沃 素 價 (ウイズ)	水 素 添加價	鹼化價	酸 價	エス テ ル 價	全 脂 肪 酸 (I.V.=138.10)	不 飽 和 物	酸化酸
原 油	132.63	—	190.83	10.49	180.34	—	—	—
精製油	132.47	105.2	192.20	8.54	183.36	96.05%	2.03%	0

* E. Fonrobert und F. Pallaut, *Chem. Umsch.*, 1926, 86. 本誌大正一五年 267 A.

I. 不飽和脂肪酸の臭素添加 鉛鹽アルコール法(川瀬氏、日本化誌大正13年835頁)にて分離せる液體脂肪酸をエーテル溶液にて臭素添加せり臭素添加及び臭化物の分離、計算は前報告(本誌第二七編952頁)の如く行ひたるも供試の油は 50g をとりエーテル不溶性六臭化物を除きたる殘餘の油狀臭化物は 300cc の石油エーテル(60°C 以下)にて煮沸し冷却後傾斜分別し更に 50cc の石油エーテルにて同様三回洗滌して臭化物 I (エーテル不溶性六臭化物)、臭化物 I' (石油エーテル不溶性固體臭化物)、臭化物 II (エーテル可溶、石油エーテル不溶性油狀臭化物)、臭化物 III (石油エーテル可溶性臭化物)とに別ちたり臭素含有量の定量はステパノー、バーコン氏法(本誌大正一三年1138頁)によれり

油	固 體 酸			液 體 酸				
	收 量	沃素價	油に對する 收得量	收 量	沃素價	油に對する 收得量	中和價	平 均 分子量
1. 49.68	10.99g	10.47	19.64%	35.41g	176.43	73.91%	199	282

2.	49.86	11.97	9.05	21.55	35.04	175.47	72.70	199	282
	臭化物 I		臭化物 I'		臭化物 II		臭化物 III		
	収量	臭素含有量	収量	臭素含有量	収量	臭素含有量	収量	臭素含有量	
1.	15.20g	63.63	0.41g	62.61%	10.67g	53.89%	79.85g	45.43%	
2.	15.43	63.57	0.45	60.13	10.83	54.48			

上の結果に於て臭化物 III の臭素含有量は油酸二臭化物の理論より高く六臭化物或は四臭化物がなほ多量に混合することを示し又臭化物 II の臭素含有量はソノール酸四臭化物の理論数より稍と高く少量のリノレン酸六臭化物を混合するも略リノール酸四臭化物に相當すリノール酸の油狀臭化物の存在する事はレフマツキー氏 (Reformatky, *J. prakt. Chem.*, 1890, **41**, 529) ベッドフォード氏 (Bedford, *Dissertation, Halle*, 1906) ロレット氏 (Rollet, *Z. physiol. Chem.*, 1909, 421; 410) 高橋克己氏 (東京化學會誌大正八年第四八帙232頁) 等の認むるところなり然れども又一方エルドマン氏 (Erdmann, *Z. physiol. Chem.*, 1911, 74; 180; *Ber.*, 1909, 1328) ロレット氏 (*Z. physiol. Chem.*, 1909, 410, 422; 1910, 404) に依ればリノレン酸よりも不飽和油狀四臭化物を生ずとの考あり蝋油の油狀四臭化物はかくの如き不飽和臭化物にあらずや又飽和せるもリノレン酸の二分子重合物の四臭化物にあらずや否やを検するために油狀臭化物及び此をロレット氏法 (*Z. physiol. Chem.*, 1909, **62**, 410; 高橋氏, 東京化學會誌大正八年239頁) により亜鉛末とメチールアルコール性鹽酸により脱臭素して得たる脂肪酸メチールエステルの沃素價、水素添加價及び分子量を測定せり

油狀四臭化物の沃素價

リノレン酸不飽和臭化物はロレット氏によればウイズ氏液を吸収すと然るに蝋油の油狀臭化物は三日間反應せしむるも殆んど吸収せず

實驗數	反應時間	ハイボ ($\log f = 0.20649$)	沃素價	
油狀四臭化物量	3 時間	0.18cc	1.32	
0.2193g	48	0.20 ($\log f = 0.18522$)	1.90	
0.1610	72	0.33 (")	2.31	
0.1698				
計算數	分子式	臭素含有量	沃素價	ロレット氏實驗數
リノール酸四臭化物	$C_{18}H_{32}O_2Br_4(F_0)$	53.33%	0	
リノレン酸四臭化物	$C_{18}H_{30}O_2Br_4(F_1)$	53.47	42.46	29.7

臭化物 II より再生せるメチールエステルの水素添加價

(ad. Grün, *analyse. d. Fette und Wachse*, B. 1, 188)

レーラ氏白金黒 (Löw, *Ber.* 1890, **23**, 289, A. Skita, *Über Kat. Reduktion org. Verb.* 9) を接觸劑として測定せり

試量	氷醋酸	白金黒	反應時間	吸収水素容積	水素添加價 計算數	實驗數
0.3975	10cc	0.4g	2.45 時分	64.7cc (30°C, 756mm)	132.61	131.8

溶劑及び接觸劑を除きたる硬化メチールエステルは白色の固體にし沃素價 1.81 なり蝋油の場合

に於ても又メチルエステルの場合にも沃素價は沃素添加價に一致せり即沃素價零なる油狀臭化物は飽和せることを示せり

分子量

ラスト氏の樟腦法 (C. Rast, *Ber.*, 1922, 1051; 3727) によれり

試 量	樟 腦	Δ	分子量	同計算數		n
				$n=1$	$n=2$	
四臭化物 { 0.00026g 0.00057	0.00243g 0.00463	7.0°C 7.5	611.4 656.6	600	1196	1.02 1.09
メチル { 0.00029 エステル { 0.00039	0.00275 0.00287	15.5 19.5	272.2 278.1	294	584	0.95

即蠅油の油狀四臭化物はリノレン酸の二分子重合物 ($C_{18}H_{30}O_2Br_4$)₂ (F_o , I. V.=0, Br % = 53.47, M. W. = 1196) にあらず又リノレン酸の不飽和四臭化物 $C_{18}H_{30}O_2Br_4$ (F_o , I. V. = 42.46, Br% = 53.47, M. W. = 600) にもあらざる事を知る

油狀臭化物の脱臭素及び回收酸の酸化

ウィック氏 (H. Wick, *Inaug. Dissert.*, München, 1922) によればエーテル溶液に於て臭素添加を行ふ時油狀臭化物を共に生ずる場合には固體六臭化物は其凡そ 6 % が溶解すと又川瀬氏等は蠅油不飽和脂肪酸の臭素添加の際少重のエーテル可溶石油エーテル不溶の油狀六臭化物の生ずる事を認めたり著者はエーテル可溶性臭化物 II 及び III を各脱臭素し脂肪酸を回收しエーテル溶液にて臭素を再添加し幾分残留せるリノレン酸を固體六臭化物として沈澱せしめたり

再 生 脂 肪 酸 沃 素 價

	臭素含有量	沃素價實驗數		同 計 算 數		
		脂肪酸	メチル エステル	$C_{18}H_{30}O_2$, $C_{18}H_{32}O_2$, $C_{18}H_{34}O_2$		
臭化物 II	53—54%	182	193	273	181	90
臭化物 III	45	136	140			

再 臭 素 添 加 結 果

第二回臭素添加	試量	六臭化物收量	同臭素 含有量	エーテル可溶臭化物	
				收 量	臭素含有量
{ 回收酸 II (臭化物 II より) III	5.0497g 8.6771	1.5574g 1.2028	63.4% 62.4	— —	— —
第三回臭素添加					
{ 回收酸 II 回收酸 III	2.4762 2.0665	0.3609 0.1065	— —	4.9358g 3.7007	— 43.72%

回收酸 II より得たる油狀臭化物は 50cc の石油エーテルと煮沸冷却後可溶部を傾斜分別し更に 10cc にて數回洗滌せりかくて得たる石油エーテル不溶油狀臭化物の臭素含有量は 53.18 %、可溶部の臭素含有量は 50.27 % なり可溶部及び不溶部は合して更に脱臭素しハズラ氏法によりて酸化せり

酸 量	1.0030g	1.0014g
沈澱せる酸化酸	0.5690	0.5810

粗酸化酸收量は酸に對し約 57 %にして此をエーテルにて洗ひ鹽酸々性沸騰水にて抽出すれば殆んど全部可溶にして残渣に少量の融點 132°C のニヒドロオキ酸を残し可溶部よりは融點 $156-150^{\circ}\text{C}$ のサチビン酸の白色結晶を析出しアルコールより再結晶すれば融點 173°C となれり 以上の實驗結果よりみれば石油エーテル不溶性油狀臭化物は飽和化合物にして殆んど重合物を含まず此を精製すれば臭素含有量 53.18 %の油狀臭化物を得て此より回收せる脂肪酸よりはサチビン酸を生ず最初分離せる臭化物 II はリノレン酸臭化物及び油酸臭化物の少量を混するも大部分はリノール酸臭化物なる事を認め得

六臭化物價

油脂の脂肪酸に一定條件の下に臭素添加し生ずるエーテル不溶性六臭化物の油に對する百分率を六臭化物價と云ひリノレン酸含有量の尺度とせらる然れども只一回の臭素添加により存在するリノレン酸の全部は固體六臭化物として沈澱せず著者は固體六臭化物を除去せるエーテル可溶性臭化物に脱臭素及び臭素添加を繰返し蝟油不飽和酸より生ずる固體六臭化物の總量を測定せり液體酸の分離はツウィッチェル氏法 (E. Twitcheell, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1921, 806) によれり臭素添加は無水エーテル 10 %溶液にて行ひ -20°C に 4 時間放置して後濾過せり

油	固 體 酸		液 體 酸		
	收 量	沃素價	收 量	沃素價	
10.1675g	23.78%	0.13	71.30%	173.00	
	酸 量	六臭化物收量	同液體酸に 對する%	可溶性臭 化物收量	同臭素含有量
第一回臭素添加	7.1000g	3.2945g	46.5	12.4440g	47.17%
第二回〃	4.4560	0.5095	9.50	7.7442	45.32
第三回〃	3.7387	0.1057	2.12	6.3792	44.76
固體六臭化物總量	58.1%、リノレン酸として21.3%				

六臭化物を除去せる残渣は透明なる赤橙色の油狀臭化物にして固體を含まずエーテルに可溶性にして此を更に脱臭素、再臭素添加するも僅かに混濁するのみなり臭素含量の變化を見るに脱臭素及び臭素添加の操作中酸化、重合其他ハロゲンを吸収し難きものへの變化を受くる事僅少なる事を認められる上記の如く固體六臭化物の總生成量は不飽和酸に對し約 60 %にしてなほ多少の損失は免れざらんもリノレン酸の含有量大體20—25%の間に在りと認むべくリノレン酸 21.3%とし液體酸の沃素價より計算すればリノレン酸 21.3%、リノール酸 43.9%、油酸 29.8%となる

II. 不飽和酸の酸化及び水酸化酸の分離 ラップウァース及びモットラム兩氏 (A. Lapworth and E. Mottram, *J. Chem. Soc.*, 1925, 1628) はハズラ氏法を改良し過剰のアルカリの存在に於て不飽和脂肪酸石鹼に過マンガン酸加里を極めて稀薄溶液にて短時間作用せしめ水酸化酸の良好なる收量を得たり著者は上記の反應條件を用ひ又過滿飽酸加里の用量は次式によりて算出し蝟油不飽和酸を酸化しサチビン酸の生成量を概測せり

$$\text{過マンガン酸加量用量 } K = I.V \times \frac{KMnO_4}{J} \times \frac{s}{100} f \quad s: \text{試量 (g)}$$

$$\text{アルカリ用量 } A = N.V \times \frac{s}{100} + K \frac{56}{158} + C \quad C: \text{反應液每 1l に 3.3g}$$

試料は 1 % の苛性加里溶液と溫めて溶解し全反應液が 5l となる様稀釋し氷片を投じて 5°C 以下に冷却し攪拌しつゝ 5°C 以下に冷却せる 1 % 過マンガン酸加里溶液を一時に加へ 5 分後亞硫酸瓦斯を通じて脱色し濃鹽酸 150cc を加へフネル漏斗にて濾過し酸化酸の沈澱は水石油エーテルにて洗滌後眞空乾燥し更に石油エーテルにて抽出精製す

試量	f	KMnO ₄	KOH	全容積	反應溫度	時間	脱色時間	收量	抽出後の收量
I { 5g " "	75% " "	8.6g " "	9g " "	5l " "	5-90°C 4-8	5分 " "	8分 " "	3.25g 2.80	60.5% 59.1%
II { 5g " "	50% " "	5.7g " "	8g " "	" " "	5-10 " "	" " "	10 7	2.98 3.10	60.8% 42.8%
{ 5g " "	95% " "	10.9g " "	12g " "	" " "	6-12 2-6	" " "	" " "	2.75 3.00	57.5% 52.5%

上式に於て $f=75\%$ として過マンガン酸加里量を計算せる時大體收量良好にして $f=50\%$ となるとる時は稍々不足にて酸化酸は黄色を帶び石油エーテル抽出による減量著し

粗リヌシン酸の分離

濾液は常法の如く苛性加里にて中和したる後約 400cc まで蒸發して析出する無機物を濾別し冷水にてよく洗滌し洗滌水は濾液に合し更に蒸發して凡 100cc として硫酸にて分解し沈澱を濾別すかくて不純なるリヌシン酸 2.6g を得たり即不飽和酸 10g よりリヌシン酸 2.6g = ヒドロオキシ酸、サチピン酸混合物 6.1g を生ずかくて得たるリヌシン酸はリヌシン酸及びイソ・リヌシン酸混合物なる事前研究者により示されたるを以て詳細なる分離は省略せり

全脂肪酸の酸化

次に簡單のために全脂肪酸の酸化を試みたり (Ad. Gün, *Analyse d. Fette und Wachse*, B. 1, 237) 油を 1g を 0.5cc アルコール及び 50 % 苛性加里 3.2cc と湯浴上に鹼化し水にて稀釋冷却して同様酸化す酸性溶液より沈澱せる酸化酸及び飽和酸混合物の收量は油に對し約 80 % なり

油	KMnO ₄	KOH	全容積	時間	脱色時間	溫度	收量	平均
1.0010g	1.3g	1.6g	1l	5分	2分	5°C	0.81g	ca 80%
1.0000	1.3	"	"	"	"	"	0.80	

斯くの如き酸化酸及び飽和酸混合物 30g をとり石油エーテルにて飽和酸を抽出せる殘渣はサチピン酸及びヒドロオキシステアリン酸の混合物にして收量 19.7g 不飽和酸に對する收量約 72 % なり

サチピン酸及びヒドロオキシステアリン酸の分離

混合物より鹽酸・性沸騰水にてサチピン酸を連續抽出し濾液を冷却して析出する結晶を集め 16 の部分に別ちたり

	(I)	(II)	(III)	(IV)
結 晶 番 號	1—2	3—10	11—15	残渣
收 量	1.5g	2.4g	0.5g	ca10g
融 點	160—196°C	150—165°C	163—173°C	—

(IV)(残渣)はニヒドロオキシステアリン酸にしてなほサチビン酸を含む此をアルコール、50%醋酸より順次回数再結晶すれば融點 132°C にて一定せり

(I)(結晶1—2) はサチビン酸にリヌシン酸を混ず温アルコールにてサチビン酸を抽出すれば融點 203°C のリヌシン酸を残し可溶部はアルコールを蒸發して(II)に加へたり

(II)及(III)は(結晶3—15)はサチビン酸異性體の混合物にて合して總量 4.0g 此より各々異性體を分離するには前の如く鹽酸々性煮沸水にて分別結晶を行ひたり

結晶番號	1	2	3	4	5	6
融 點	170—180°C	157—175°C	148—153°C	153—155°C	152—153°C	152—154°C
結晶番號	7	8	9	10	11(残渣)	
融 點	153—156°C	152—157°C	153—166°C	158—165°C	172—174°C	

結晶 1 及び 2 は合して 50 %醋酸にて處理しなほ混合する微量のリヌシン酸を除き 3—7 の部分に加へたり 8—10の部分合して 50 %醋酸にて再結晶し析出物は結晶 11 と合し更に醋酸より再結晶せしめたるに融點 173°C にて一定せり此濾液を以て 3—7 の部分を再結晶せしめたるに融點 153°C となり更にアルコール、50%醋酸より再結晶を行へば融點 156°C となりて一定せりかくて次の如き水酸化酸を分離せり

	分 子 式	融 點	中和價計算數	同質驗數
二水酸化ステアリン酸	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	132°C	177.40	177.28
α -サチビン酸	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	156°C	161.57	160.29
β "	"	173°C	"	159.8
リヌシン酸	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	203°C	147.55	144.3

ニコレ氏 (Nicolet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 144) は融點 114°C の四臭化ステアリン酸より製取せるリノール酸をアルカリ性過マンガン酸加里にて酸化すれば β -サチビン酸 (170°C) 及 α -サチビン酸 (153°C) の二種のみ得られ (收量計 ca54%) また次亞鹽素酸鹽を作用せしめて間接に得らるゝ酸は γ 酸 (144.5°C) 及 δ 酸 (135°C) の二種のみにして此等のサチビン酸混合物が種々の融點を示すものにして文献に表はれたる融點 152—168°C のサチビン酸は種々の純度の α 酸なるべしとせり蝨油の場合には上記の如く四水酸化酸として (156°C) 及び (173°C) の α -及び β -酸に相當するものを得たり

結 論

- 蝨油不飽和脂肪酸より得たる石油エーテル難溶性油狀臭化物はリノール酸臭素誘導體を主として不純物としてリノレン酸臭化物及び油酸臭化物の少量を伴へり
- 蝨油不飽和脂肪酸より得らるゝ六臭化ステアリン酸の總生成量は不飽和脂肪酸に對し60%を超ゆること能はざりき

3. 蠅油不飽和脂肪酸をアルカリ性過マンガン酸加里にて酸化すれば水酸化酸としてリヌシン酸(204°C)、イソ・リヌシン酸(174°C)及び二水酸化ステアリン酸(132°C)の他に融點夫々(156°C)及び(173°C)の二種のサチビン酸相當多量生成す
4. 蠅油不飽和脂肪酸は油酸、リノール酸、リノレニン酸よりなる事は前の諸研究結果と一致すされどリノール酸の含有量は微量にあらざる事を認めたり

本研究に際し助力を受けたる馬詰哲郎氏、紀喜一郎氏及試料の呈供を受けたる郡是製絲會社の好意を謹謝す京都大學化學研究所喜多研究室) (昭和二年一〇月一四日受理)
