

加ふれば指薬の保存力を著しく増加し7日以内の使用に耐ふる事を認めたり

2. 椿油、大豆油、亞麻仁油及鱈油に就きロダン價測定に及すロダン過剰率及反應時間の影響を検したりロダン過剰率 50% 以上、反應時間 24 時間以上とする時略一定のロダン價を得

3. 我國に於ける多數油脂のロダン價を測定せり

終りに試料油の寄贈を受けたる外山博士、山崎學上の好意を深謝す

(京都帝國大學化學研究所喜多研究室) (昭和四年一月二日受理)

油脂の新恒數ロダン價及其應用 (第二報)

不飽和脂肪酸に對する遊離ロダンの撰擇的作用

工學士 木村和三郎

オレイン酸、エルカ酸及其幾何學的異性體なるエライデン酸、ブラヂデン酸等二重結合 1 個を有する $C_nH_{2n-2}O_2$ 酸及リチノール酸並びに其幾何學的異性體リチンエライデン酸即二重結合 1 個を有する一水酸化酸 $C_nH_{2n-3}O_3$ にはロダンは沃素價測定指薬のハロゲンと同様定量的に 1 分子添加す然るに二重結合 2 個を有する $C_nH_{2n-4}O_2$ 酸リノール酸にはハロゲンは定量的に 2 分子添加すれどロダンは撰擇的に 1 分子添加するのみなり又共軛二重結合 3 個を有する $C_nH_{2n-6}O_2$ 酸、エリオステアリン酸にはハロゲンも撰擇的に 2 分子添加しロダンは只 1 分子添加す而してステアロール酸及ベヘノール酸の如き三重結合 1 個を有する $C_nH_{2n-4}O_2$ 酸にはハロゲンは 1 分子添加し(E. Molinari, *Ber.*, 1907, **40**, 564) ロダンは全然添加せず此等の事實はゼーデルベック氏(E. Söderbäck, *Ann. chim.*, 1925, **443**, 142) 及カウフマン氏(H. Kanfmann, *Arch. Pha m. u. Ber. D. Pharm. Gesell.*, 1925, **35**, 675) 等の報告せるところなり種々の不飽和酸の水素價、沃素價及ロダン價測定の際の水素、ハロゲン及ロダンの吸收量は次表の如し

酸	構造式	不飽和結合	水素		ハロゲン		ロダン	
			添加量 モル	水素價	添加量 モル	沃素價	添加量 モル	ロダン價
オレイン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CHCO_2H$	F ₁	1	71.42	1	89.83	1	89.83
ペトロセリン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_{10}CH=CHCO_2H$	F ₁	1	"	1	"	1	"
エライデン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CHCH=CHCO_2H$	F ₁	1	"	1	"	1	"
エルカ酸 $C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	F ₁	1	59.59	1	75.03	1	75.03
ブラヂデン酸 $C_{22}H_{42}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CHCH=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	F ₁	1	"	1	"	1	"
リチノール酸 $C_{18}H_{33}O_3$	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH=CHCO_2H$	F ₁	1	67.59	1	85.10	1	85.10

リチンエライジン酸 $C_{18}H_{34}O_3$	$CH_3(CH_2)_7CH(OH)CH_2CH$ $\parallel$ $HC(CH_2)_7CO_2H$	F_1	1	"	1	"	1	"
リノール酸 $C_{18}H_{32}O_2$	—	F_2	2	143.87	2	181.15	1	90.57
エリオステアリン酸 $C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_3CH=CHCH=CHCH=$ $CH(CH_2)_7CO_2H^{a)}$ $CH_3(CH_2)_3CH=C-C=CH(CH_2)_7CO_2H^{b)}$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_2-CH_2$	F_3	3	217.44	2	182.45	1	91.23
ステアロール酸 $C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_7C\equiv C(CH_2)_7CO_2H$	F_1	2	143.87	1	90.57	0	0
ペヘノール酸 $C_{22}H_{40}O_2$	$CH_3(CH_2)_7C\equiv C(CH_2)_{11}CO_2H$	F_1	2	119.88	1	75.48	0	0

a) J. Böesken u. Ravenswaay, *Rec. Trav. chim.*, 1925, **44**, 241.

b) 石尾正文氏、薬學雑誌、1926, **46**, 228.

著者は第一報に記載せるロダン溶液にて油酸、エライジン酸及リノール酸に就きロダンの添加を追驗し更に $C_nH_{2n-6}O_2$ 酸リノレン酸に對するロダンの作用を検したる結果を以下に報告すべし

實 験 の 部

1. オレイン酸メチルエステル $C_{18}H_{33}O_2 \cdot CH_3$ (F_1)

長崎産椿油の混合脂肪酸より鉛鹽アルコール法にて固體酸を除去して製取せる油酸を常法により約等容の 3 %メチルアルコール性鹽酸と湯浴上に逆流冷却器を附し約 7 時間加熱エステル化し粗製オレイン酸メチルエステルを得此を炭酸瓦斯氣中に減壓蒸溜 (2mm) して試料とせり

沃素價(ウイズ) 反應時間 2 時間						J. Z 沃素價	同 計 算 數
e (試料) g	b (空滴定ハ イポー量)cc	a (逆滴定ハ イポー量)cc	$b-a$ ハイポ — 所要量)cc	u (ハロゲン過剩率) ($u=a/b \times 100\%$)			
			(logf=0.17005)				$C_{18}H_{33}O_2 \cdot CH$
0.2300	38.33	24.99	13.54	65	87.08	86.86	85.67
0.2337	"	24.85	13.68	65	86.34		
ロダン價 反應時間 24 時間						Rh.Z	$C_{18}H_{33}O_2 \cdot CH_3$
			(logf=0.16596)				
0.1038	20.85	14.94	5.91	72	83.44	83.56	85.67
0.1641	"	11.48	9.37	55	83.67		

2. エライジン酸 $C_{18}H_{34}O_2$ (F_1)

油酸に亞硝酸瓦斯を作用せしめて製す亞硝酸瓦斯を作用せしむるに種々の方法あれどホルデ氏等(D. Holde u. K. Rietz, *Ber.*, 1924, **57**, 99) に従い 5N 硝酸及亞硝酸曹達を用ひたり 5N 硝酸(30 %) 15cc の上に油酸 43g を浮べ氷水にてやゝ稠密となる程度に冷却しつゝ亞硝酸曹達小片を少量宛投ずれば發生する亞硝酸瓦斯により數分にしてやゝ青色を帯びたる白色塊に固結す此をエーテルに抽出水洗脱水脱色し再結晶せしむ母液は蒸發して鉛鹽アルコール法にて少量の未變化酸を除去し沈澱は硝酸にて分解しエーテルに抽出し同様處理再結晶せしむ收量計 26g (約 60 %) なり融點 44°C の白色鱗片狀の光澤ある結晶にて更に再結晶するも融點 44—44.5°C にて一定せり

沃素價(ウイズ) 反應時間 2 時間 ウイズ液 10cc
(logf=0.17289)

e g	b cc	a cc	$b-a$ cc	u %	J. Z	同計算數 $C_{18}H_{34}O_2$
0.1022	13.69	7.54	6.15	55	89.40	89.56 89.83
0.0946	"	7.99	5.70	58	89.72	

ロダン價						Rh.Z	同計算數
<i>t</i> 時	<i>e</i> cc	<i>b</i> cc	<i>a</i> cc	<i>b-a</i> cc	<i>u</i> %		
24	0.1600	19.01	9.44	9.57	50	89.06	$C_{18}H_{14}O_2$
28	0.1618	19.01	9.32	9.67	49	89.17	89.83
48	0.1632	18.95	9.12	9.83	48	89.67	
24	0.0991	19.01	13.02	5.99	69	90.00	
28	0.0992	19.01	13.06	5.95	69	89.31	
48	0.0990	18.95	13.04	5.91	69	88.80	

3. リノール酸メチルエステル $C_{18}H_{31}O_2 \cdot CH_3$ (F_2)

四臭化ステアリン酸(融點 $114^\circ C$) をロレット氏法(本誌 昭 3, 31, 1076)により亜鉛末及メチルアルコール性鹽酸にて還元して製す

沃素價 反應時間 2 時間						J.Z	同計算數
<i>e</i> g	<i>b</i> cc	<i>a</i> cc	<i>b-a</i> cc	<i>u</i> %			
(log <i>f</i> = 0.16596)							$C_{18}H_{31}O_2 \cdot CH_3$
0.1086	36.44	23.05	13.39	63	180.68	180.45	172.52
0.1027	"	23.81	12.63	65	180.22		
ロダン價						Rh.Z	同計算數
<i>t</i> 時	<i>e</i> g	<i>b</i> cc	<i>a</i> cc	<i>b-a</i> cc	<i>u</i> %		
18	0.1000	20.85	14.69	6.16	71	90.25	$C_{18}H_{31}O_2 \cdot CH_3$
24	0.1000	"	14.73	6.12	71	89.68	86.26
48	0.1014	20.74	14.72	6.32	70	91.34	
24	0.1695	20.85	10.44	10.40	50	89.91	
48	0.1682	20.74	10.33	10.41	50	90.69	
24	0.2474	20.85	5.65	15.20	27	89.97	
48	0.2394	20.74	5.92	14.82	29	90.71	

オレイン酸、メチルエステル及エライデン酸のロダン價は略其沃素價に等しリノール酸メチルエステルの沃素價及ロダン價實驗數は共に理論數に比し稍々過大なりしがロダン價は沃素價の 1/2 にして JCl の 2 モル添加するに對し $(SCN)_2$ は 1 モル添加する事を示せり再結晶により高き純度の試料を得易きエライデン酸の沃素價及びロダン價はよく理論數と一致せり斯の如く上記の酸にはいづれもロダン 1 分子の添加する事を知る

4. リノレン酸メチルエステル $C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3$ (F_3)

六臭化ステアリン酸(融點 $183^\circ C$)を四臭化ステアリン酸と同様還元して製す

沃素價 反應時間 2 時間						J.Z	同計算數
<i>e</i> g	<i>b</i> cc	<i>a</i> cc	<i>b-a</i> cc	<i>u</i> %			
(log <i>f</i> = 0.16596)							$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3$
0.1201	36.69	14.50	22.19	40	258.56		260.56
ロダン價						Rh.Z	同計算數
<i>t</i> 時	<i>e</i> g	<i>b</i> cc	<i>a</i> cc	<i>b-a</i> cc	<i>u</i> %		
(log <i>f</i> = 0.17289)							$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3$
24	0.0990	19.40	9.70	9.70	50	145.8	+ $(SCN)_2$ + 2 $(SCN)_2$
48	0.1010	19.29	9.04	10.25	47	151.5	86.85 173.71
24	0.0707	19.40	12.46	6.94	65	146.2	
48	0.0790	19.29	11.26	8.03	58	151.4	
24	0.0449	19.40	14.90	4.50	77	149.2	
48	0.0480	19.29	14.39	4.90	75	152.0	

リノレン酸のロダン價は此酸の二重結合 1 個を飽和せる時の價を超過せるも二重結合 2 個を飽和せる價には達せず

六臭化ステアリン酸〔153°C〕を還元して得る リノレン 酸の 臭素添加により 結晶性六臭化 ステアリン 酸〔183°C〕及油狀六臭化ステアリン酸の 2 種の臭化物を生ずるは脱臭素或は臭素添加に際し異性體變化生ずるによる而してリノレン酸に過剰率を變じて遊離ロダンを作用せしむる時 48 時間にして得らるゝ一定値 152 がロダン 1 分子の添加せる價を超過し 2 分子添加せる價に近き六臭化ステアリン酸の脱臭素に際しハロゲンは定量的に吸収すれどもロダン吸収量を撰釋的に異にするリノレン酸異性體の生成を想像せしむ

總 括

1. 過剰の無水醋酸と加熱脱水し 20 % の四鹽化炭素を加へたる氷醋酸を溶劑とせる遊離ロダン溶液を作用せしむればロダン價測定の條件の下にリノール酸オレイン酸及エライジン酸に遊離ロダン 1 モルを添加する事を確かめたり

2. リノレン酸に對する遊離ロダン添加量は 1 モルと 2 モルの間に在りて 2 モルに近し此事實は六臭化ステアリン酸の脱臭素に際しロダン吸収量を異にする異性體の生成を想像せしむ

~~~~~