

## 漆蠟二塩基酸の組成に就て

椎 名 七 郎

## 緒 言

著者（商工經濟研究、昭和十四年、第十四卷、二五八頁。高松高等商業學校、紀元二千六百年記念論文集、昭和十五年、三六八頁。工業化學雜誌、昭和十五年、第四十三編、四一四頁）は曩に木蠟脂肪酸中に存在する二塩基酸に就て研究し、其の組成を決定する所があつた。

漆蠟は其の性状木蠟に類するものであつて、其の脂肪酸中に二塩基酸が存在する。今回此の二塩基酸に關する研究を行ひ、漆蠟二塩基酸は木蠟二塩基酸と同じく、主として  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  より成り、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  も亦存在することを確認した。

漆蠟 Urusi wax, urusi tallow 漆樹 *Rhus vernicifera* D.C. の果實より得られる固體脂肪である。

漆蠟に就ては、辻本満丸氏（東京工業試験所報告、昭和五年、第二十五回、第四號、三一頁）の研究がある。此の研究によれば、同氏の原料とせる漆樹の果實は、福島縣産のものであつて、果皮四六・二%及び核五三・八

%より成り、果皮は水分五・二%及び蠟分四一・二三%を含む。而して此の原料より採取せる漆蠟は、其の脂肪酸中に約六%の粗製二鹽基酸を含み、其の二鹽基酸は、主として  $C_{22}H_{42}O_4$  より成る。此の組成は著者の研究によるものと同一である。

木蠟は同じ漆樹科に屬する櫟樹の果實より採取されるものであつて、木蠟、漆蠟共に類似の固體脂肪であるから、夫等の脂肪酸中に存在する二鹽基酸も亦組成を同じくすることが豫想されるのであるが、辻本氏によれば、兩者組成を異にし、分子式に於て、漆蠟二鹽基酸は木蠟二鹽基酸よりも、炭素が一つ少いものとなつてゐる。是著者の疑問とする所であつた。

次に著者の研究實驗を報告する。

### 試料 漆 蠟

漆蠟は漆の副生物として福島縣會津地方に於て製造する者あるを聞きしことあるも、現在に於ては商品として見出すことが出來ず、各地に照會せるも入手することが出來ず、偶々東京市目黒區、林業試験場の紹介により、岩手縣二戸郡姉帯村、駒木治右衛門氏に乞ひ、昨年六月寄贈を受けたのである。

此の漆蠟は微の生えたる、乾燥せる餅の如きものであつて、厚さ約一・五糎、中に約二糎のものもあり、大畧一五糎大に破碎せる板状のものである。而して昭和八年八月頃製造せる、核油を含まざる生蠟であつて、原料

漆蠟二鹽基酸の組成に就て

の漆樹の果實は、其の前年十一月採取せるものとのことである。

此の漆蠟は加熱熔融すれば、黑色物が沈下凝集するに至り、其の量大畧一〇％である。此の凝集物は製蠟に際し、夾雜物となりたる果皮の類を主とするものと考へられる。

熔融し濾紙にて濾過せる漆蠟は、黄綠色を帯び次表の如き特徴を有する。

### 漆 蠟 の 特 徴

融 點 (攝氏)	約四八—四九度
比 重 (40°C)	〇・八五九七
酸 價	一七・四
鹼 化 價	二〇九・三
沃 素 價 (ウイイス氏)	九・二〇
不 鹼 化 物 (%)	〇・六五

### 漆蠟脂肪酸の特徴

融 點 (攝氏)	五七—五八度
中 和 價	二一七・九
沃 素 價 (ウイイス氏)	九・五五

之等の特徴より見るに、漆蠟の性狀は木蠟のものと大差なきものといふべきである。

試料漆蠟脂肪酸の二鹽基酸含有量は、辻本氏法により近似的定量を行へるに、六・二%であつた。

試料の漆蠟製造者駒木氏は、前記林業試験場よりの報告によれば、其の地方の素封家であつて、製蠟目的にて、漆の巨木（直徑一—二尺位）を多數所有し居られ、年々少額ながら奉仕的に製蠟せられるとのことである。

同氏の報告によれば、製蠟に際しては、先づ漆の實の房に附きたる子實を揉台にかけて、房と子實とを分離し、子實は之を水車にて搗き、篩にて核を分離除去せる粉末を蒸氣にて蒸し、蠟袋（竹袋）に入れたる後、搾台にかけて壓搾し、流出する蠟を箱に受入れ冷却固化せしめるといふ。斯くして得たものが即生蠟である。なほ核は通常キザネと稱し、其の儘播種用とし、又煮て牛馬の飼料にするといふ。

### 漆蠟二鹽基酸の分取

漆蠟とメチルアルコールとより先づ漆蠟脂肪酸のメチルエステルを得、之を真空蒸溜に附して、メチルエステルの高沸點部を残渣とし、此の残渣を次に鹼化し、更に酸にて分解して遊離脂肪酸とし、次いで石油エーテルにて處理して難溶性高融點の粗製二鹽基酸を得た。此の粗製の二鹽基酸は最後にエチルエステルとしアルコールよりの再結晶法により、其の純粹なるものを得た。

右は實驗の順序であつて、木蠟の場合と同じであるが、次に少しく詳述する。

漆蠟は熔融して濾過せるものを使用した。而して漆蠟脂肪酸のメチルエステルを製取するためには、漆蠟五

漆蠟二鹽基酸の組成に就て

〇〇瓦に、メチルアルコールの稍多量即七〇〇瓦及び濃硫酸二一瓦（メチルアルコールに對し三%）を加へ、一夜沸騰せしめてウムエステルンクを行はしめた。

ウムエステルンク終れるものは、蒸溜して大部分のメチルアルコールを回收の後、石油エーテルに溶し、水洗して硫酸を除去し、無水硫酸ソーダにて乾燥し、次に蒸溜により石油エーテルを溜出せしめて漆蠟脂肪酸のメチルエステルを得た。原料の漆蠟と約同量のメチルエステルの收量がある。而して此のメチルエステルは氣溫高き夏期に於ては液體であつて赤褐色を呈する。

其の鹼化價は二〇・八・二にしてパルミチン酸のメチルエステルの二〇・七・六に最も近く、木蠟と同じく漆蠟は其の脂肪酸がパルミチン酸を最も重要な主成分とするものであらう。

又得たる漆蠟脂肪酸のメチルエステルは、沃素價（ウイイス氏）一〇・五を有して其の値甚だ小さく、漆蠟の沃素價よりも推定される所であるが、リノール酸以上の高度不飽和酸を含まぬものと推定される。

次に漆蠟脂肪酸のメチルエステルの眞空蒸溜は、四・五—五耗下にて行ひ、沸點二〇三度（攝氏）を示す迄に九〇%を溜出せしめ、四一五瓦のメチルエステルより四二瓦の蒸溜殘渣を得た。

此の蒸溜殘渣は黒褐色の固體であつて、融點約四四—四五度（攝氏）を示した。

其の沃素價（ウイイス氏）は一四・七であつて、元のエステルに比較すれば稍増加してゐる。

又其の儘では濃色のため、鹼化價の測定が困難であるが、ベンゾールに溶かし、骨炭で處理して淡色とせる

ものは、二五三・一の鹼化價を示した。

蒸溜残渣は之より不鹼化物を除去し、又粗製二鹽基酸を得るため、先づ酒精カリで鹼化してカリ石鹼とし、之に鹽化カルシウム溶液を注加して、カルシウム石鹼を沈澱させ、之を濾過して取り、乾燥の後クラウスニツツエル装置を使用し、熱ソセトンで處理して不鹼化物を抽出した。

不鹼化物抽出後のカルシウム石鹼は稀鹽酸を以て分解して、融點約九三—九四度(攝氏)を示す遊離脂肪酸とした。眞空蒸溜残渣三九・〇瓦より三三・八瓦の遊離脂肪酸を得た。

斯くして得た遊離脂肪酸は、次にソクスレー抽出器を使用し、石油エーテルを以て處理し、可溶性のパルミチン酸又はオレイン酸等を溶し去り、融點一〇六一—一〇七度(攝氏)を有する粗製二鹽基酸一九・四瓦を得た。

其の中和價を測定せるに二二〇・〇である。

なほ上記の漆蠟脂肪酸のメチルエステルは眞空蒸溜に於ては、二鹽基酸のメチルエステルも亦僅少ではあるが一部溜出するものであつて、沸點一七三—一七八度(攝氏)の溜分中にもなほ二鹽基酸を認め得る。即此の溜分は二六・九瓦を有し全體の六・五%に當り、鹼化價二〇三・一、沃素價(ワイイス氏)一五・七一を有するのであるが、之を鹼化して融點約五〇—五一度(攝氏)を示す遊離脂肪酸二六・六瓦を得、次に石油エーテルにて處理して、融點一〇一—一〇四度(攝氏)のものとし、更にアルコールより再結晶を行ひ、融點一一四度(攝氏)の粗製二鹽基酸〇・〇三瓦を得たことがある。

漆蠟二鹽基酸の組成に就て

上記の粗製二鹽基酸は一部を残し一二・四瓦を取りて、之に純アルコール五〇瓦と其の三%に當る硫酸一・五瓦を加へ煮沸してエチルエステルとした。放冷させて析出せるエチルエステルの結晶を濾しとり、再びアルコールに溶かし、骨炭で脱色の後、融點五一・六一五二・二度(攝氏)を示す結晶八・一瓦を得た。但し母液よりの結晶回収は行はなかつた。

此のエステルは、鹼化價二六五・七を有し、沃素價〇である。

エチルエステルの結晶はアルコールよりの再結晶を繰返し、其の都度五〇蚝のアルコールを使用し、再結晶を繰返すこと五回にして、融點五九・〇—五九・二度(攝氏)を示す二鹽基酸のエチルエステルを得た。

其の粗製の結晶五・九瓦よりの收量は二・四瓦である。

又定量的ではないが、其の母液より融點四九・〇—四九・二度(攝氏)を示す結晶二・六瓦及び融點五〇—五一度(攝氏)のもの少量を回收した。

換算すれば、漆蠟脂肪酸のメチルエステル一〇〇瓦よりの收量は、融點五九・〇—五九・二度(攝氏)の二鹽基酸のエチルエステルの結晶一・三瓦、融點四九・〇—四九・二度(攝氏)のエチルエステルの結晶一・四瓦といふ所である。但し大畧の收量であつて、嚴密なる定量的實驗を行つた譯ではない。而して木蠟の場合に比較し、大畧等しい收量である。

漆蠟脂肪酸中の二鹽基酸  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  及び  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

漆蠟脂肪酸のエチルエステルの中、融點五九・〇—五九・二度(攝氏)のものは、再結晶により更に其の融點を上げ得ることが出来、六〇度(攝氏)以上のものにする事が出来る。然し其の儘にて既に純粹に近いものと認めることが出来、之を一旦熔融の上放冷せしむるに美しく結晶する。

其の鹼化價は二六五・〇であり、沃素價は〇である。

此のエチルエステルの結晶と著者(商工經濟研究、昭和十四年、第十四卷、二六〇頁。工業化學雜誌、昭和十四年、第四十二編、二五二頁)の合成二鹽基酸のエチルエステル・ $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (融點六一・〇—六一・二度攝氏)との混融試験は、融點五九・六—六〇・〇度(攝氏)を示して融點降下を見ず、又其の熔融物を放冷結晶せしむるに、其の結晶狀に變化を見ない。

故に漆蠟脂肪酸中には、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ なる二鹽基酸が存在するものと認められる。

又其の鹼化價二六五・〇は $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ よりの計算値二六三・〇に近く、鹼化價より求めたる分子量は四二三・四となり、計算値四二六・六七に近い。

なほ融點五九・〇—五九・二度(攝氏)なる漆蠟脂肪酸のエチルエステルは、之を鹼化すれば融點一二四・八一—一二五・〇度(攝氏)の遊離脂肪酸となり、之を多量のアセトンより再結晶を行ひたるに、融點一二六・六一—一二六・八度(攝氏)のものとなり、此のものと著者(前出)の合成による、融點一二六・九—一二七・一度(攝氏)を有する $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ との混融試験は融點降下を示さぬ。

漆蠟二鹽基酸の組成に就て



以上の結果より漆蠟脂肪酸中には  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  なる二塩基酸が存在することは、疑のない所である。

次に融點四九・〇—四九・二度(攝氏)を示す漆蠟脂肪酸のエチルエステルは、鹼化價二六・七、沃素價(ウイイス氏)〇であつて、著者(高松高等商業學校、紀元二千六百年記念論文集、三六八頁。工業化學雜誌、昭和十五年、第四十三編、四一四頁)が研究發表せる木蠟二塩基酸の場合と同様、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  と  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  との混合二塩基酸のエチルエステルと認めるものである。

斯くて著者は漆蠟二塩基酸は、木蠟二塩基酸と同様、主として  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  より成り、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  も亦存在するものとした。

## 總 括

著者(商工經濟研究、昭和十四年、第十四卷、二五八頁。高松高等商業學校、紀元二千六百年記念論文集、三六八頁。工業化學雜誌、昭和十五年、第四十三編、四一四頁)は曩に木蠟脂肪酸中に存在する二塩基酸の組成を決定したが、同じ順序によりて漆蠟二塩基酸につきて研究し、性状木蠟に類似する漆蠟は木蠟と同じく、其の脂肪酸中に主として  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  なる二塩基酸が存在し、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  も亦存在するものとした。

終に臨み此の研究は文部省自然科学研究奨励金によるものなることを附記し、又漆蠟を寄贈せられたる前記  
駒木治右衛門氏に對し、厚く感謝の意を表する。(了)

本號執筆者紹介

渡邊進氏	本校教授
椎名七郎氏	ク
兒玉洋一氏	本校助教授
須崎正義氏	本校教授

漆蠟二鹽基酸の組成に就て