

ヌルデ脂の脂肪酸に就いて

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。高松高商紀元二千六百年記念論文集、昭和十五年）は木蠟及び漆蠟（三六八。本誌、昭和十七年、第十七卷、一二六。本誌、昭和十八年、第十八卷、一四七及び一五二）は脂肪酸中の二鹽基酸に就き研究し其の組成を決定する所があつた。

木蠟、漆蠟其の他の漆樹科に屬する植物の果實より採取される固體脂肪、所謂蠟は、一般に二鹽基酸を含むとが知られてゐる。

ヌルデは同じく漆樹科の植物であるが、其の果實より採取される脂肪は、柔軟塊であつて、他の漆樹科植物よりのものとは性状を異にし、所謂蠟に非ざるものである。此の脂肪にも二鹽基酸が存在するや否や。之に關しては辻本滿丸氏（東京工業試験所報告、昭和六年）の研究があつたが、決定迄には至らず、疑問とする所であつた。著者は其の存否を決定し、且存在するものとすれば、其の組成を決定する目的を以て、研究實驗したが之を次に報告する。

ヌルデ脂の脂肪酸に就いて

ヌルデ及び其の果實

ヌルク *Rhus semialata* Murr, var. *Osbeckii* DC. (*Rhus javanica* L.) は一名「フシノキ」と稱し其の葉に五倍子、即「フシ」を生ずるにより知られてゐる。

漆樹科に屬する落葉喬木であつて、暖帶より溫帶に亘り、山野に自生する。大なるものは高さ二丈に達するものがある。七、八月の頃多數の帶黃白色の小花を攢簇する。雌雄異株であつて、果實は十、十一月の頃成熟し、味鹹き鹽様物質を分泌する。

ヌルデ脂の原料に供せるヌルデの果實は、高松市の郊外香東川岸に於て、昭和十八年一月採集のものである。果實は房をなし、紅褐色である。但果實一粒についていへば半面淡綠色である。又房より落下し易く、採集に當りては亂暴にせざる様注意を要する。手にて揉み、房より容易に分離することが出来る。果實は快香を有し、又鹽様物質を附着し、多少粘着性を有する。

果實の房に大小があり、大なるものに就き試みに調べたるに、一房の重量三〇・九〇g、夫に附着せる果實二七・四八g、一房に附着せる果實の粒數一、一九〇、其の内一六六は未熟のものに屬し、熟果一、〇二四粒、二五・五一gである。他の房に就き、良質の果實一、〇〇〇粒を選び秤量せるに、一六・九三gの例がある。樹により果實に附着する鹽様物質の量を異にし、之が果粒の重量に影響する所大なる様に思はれる。

ヌルデ脂の採取

ヌルデの果實よりヌルデ脂を抽出するには、大型ソックスレー抽出器を使用し、揮發油を以て、粉碎果實を處理した。

果實の粉碎は、核の粉碎を避ける様にし、抽出に當り核油の混入を防ぐ様にした。

ヌルデの果實は其の儘粉碎し、抽出に供する時は多量の不純物がヌルデ脂中に混入する様になり、殊に鹽様物質の混入が多く、得られるヌルデ脂は酸性の強きものとなる。而して抽出により得たるヌルデ脂の揮發油溶液は色が濃く、骨炭處理によるも脱色困難であり、又酸性物質を除去する目的を以て水洗を試みる時は、混濁するに至り、濾過亦困難であり、取扱誠に厄介なるものである。依つて著者は酸性物質の混入を防ぐ目的を以て、ヌルデ果實は、豫め溫湯に浸して酸性を有する鹽様物質を溶出せしめ、自然乾燥の後、更に一〇五度Cで乾燥し、粉碎の上抽出器に装入する様にした。

右の溫湯にて處理せるものは、之に青色リトマス試験紙を觸れしめる時は、之を赤變させ、なほ多少の酸性物質が残留する所があつた。其の自然乾燥せるものを秤量せるに、元の溫湯處理前の重量の二〇%の減量があり、更に一〇五度Cで乾燥せるに五%（自然乾燥物の）の減量があつた。

此の一〇五度Cで乾燥せるものに就き試験せるに、一、〇〇〇粒の重量二・二・九六〇〇g、其の核一、〇〇〇粒、八・二四九二g、一、〇〇〇粒の果肉四・七一〇八gで、核對果肉の比率は六三・七%對三六・三%となり、

ヌルデ脂の脂肪酸に就いて

果肉の含脂率（エーテルを溶媒として抽出）は三三・四％であつた。

ヌルデ脂の性状

含脂率定量に當り、エーテルを以て抽出せるヌルデ脂は褐色であつて、氣温高き夏期に於ては粘稠なる液體である。氣温二〇度〇では半固體をなし、全く流動せぬ。

實驗に供せるヌルデ脂は、揮發油を以て抽出せるものであるが、之は色濃く帶褐黑色であつて、次の特數を有する。

ヌルデ脂の特數

比	重	〇・九二三六
屈折率	(n_D^{30})	一・四七二二
酸價	(d_4^{40})	一九・〇〇
鹼化價		二〇七・八
沃素價	(ウイイス氏)	三三・九六
不鹼化物	(帶褐黄色：%)	四・一二

混合脂肪酸の特數

融 點 (度C)

約三五—四〇

中 和 價

二〇・一・五七

沃 素 價 (ウイイ氏)

三六・一九

右の混合脂肪酸は濾紙上にて熔融濾過せるものであつて、橙色軟膏状のものである。なほ沃素價は辻本満丸氏(前出)のものと同著しく異なる點特記すべきであり、同氏のものゝヌルデ脂及び其の脂肪酸夫々八三・三及び八五・七を有する。

二 鹽基酸の分取試験

二鹽基酸の分取試験は、ヌルデ脂の混合脂肪酸のメチルエステルを眞空蒸溜に附し、二鹽基酸がヌルデ脂中に存在するならば、其のメチルエステルを残留物として得、之より遊離脂肪酸を調製し、揮發油で處理して、難溶性の二鹽基酸を得、之を精製するといふのが計畫であつて、其の方法は大體木蠟の場合と同様である。

得たるヌルデ脂は、其の儘酒精精カリで鹼化せる後、混合脂肪酸のカルシウム鹽とし、之を乾燥した上、クラウズニツツエル抽出器で、初めアセトン次いでアルコールで處理して不鹼化物を除去した。次にカルシウム鹽は、鹽酸で分解して遊離脂肪酸とし、三%の硫酸を含むメタノールで煮沸して、ヌルデ脂肪酸のメチルエステルとした。

ヌルデ脂の脂肪酸に就いて

此のメチルエステルは亦濃色であつて、帯褐黑色である。

なほ不鹼化物の除去に當り、アルコールをも使用し完全を期したのであるが、比較的低級の脂肪酸鹽も溶出したものの如くである。

ヌルデ脂肪酸のメチルエステルの真空蒸溜は、一〇mm Hgで行ひ、一九〇度C迄に七三%を溜出せしめ、六六。〇gの原料より一六。五g即二五%の残留物を得た。此の残留物は之より遊離脂肪酸を得んとせるに、其の脂肪酸は全くのピツチであるといひ度きものであり、揮發油で處理するに難溶性の二鹽基酸は認め難く、又アルコールにて處理するも結晶が得難く、後處理甚だ困難につき其の實驗は一時中止して、次の實驗を始めた。

即ヌルデ脂肪酸のメチルエステル真空蒸溜は極度に行ひ、二鹽基酸のメチルエステルをも溜出せしめ、着色物粘着物等の不純物のみを残渣とすることにした。而して其の溜出物より二鹽基酸を得ることを試みた。

試料エステル九四。〇g、蒸溜真空度約〇mm Hg、初め一八二度C迄に七六。二g、即八一%を溜出せしめた。但初溜點一五五度Cである。フラスコの内容物は、不純物が濃厚となりし關係上、遂に甚しく泡立つに至りしたため蒸溜を一時中止し、蒸溜残渣を揮發油に溶かし骨炭處理の後、再度真空蒸溜に附し、八。五g、即九%の溜出物を得た。此の再度の真空蒸溜に於てもフラスコ内容物は遂に甚しく泡立つに至つた。斯くして溜出物としては計八四。七g、即九〇%の收量があつた。

蒸溜残渣は黑色ピツチ様のものであり、揮發油又はメチルアルコール等にて處理するも、不純物甚だ多き關係

もあり、二鹽基酸のメチルエステルに相當する結晶を回收することが出來ず、又酒精カリにて鹼化の後酸にて分解せるものを揮發油にて處理するも、難溶性二鹽基酸を認めることが出來なかつた。

右に記したヌルゲ脂肪酸のメチルエステル真空蒸溜々出物は淡黄色の液體である。其の八四・〇gを更に真空蒸溜し次の如くした。但真空度約1mmHgである。

蒸溜溫度	收量(g)	收量(%)
一六五度C迄	四六・四	五五・五
一六五—一七〇度C	一七・九	二一・三
一七〇—一七五〃	五・八	六・九
一七五—二〇〇〃	五・三	六・三
溜出物	七五・四	八九・八
残留物	八・五	一〇・〇

ヌルゲ脂肪酸中に二鹽基酸が存在するものとすれば、夫は右の蒸溜残留物中に存在すべきである。依つて蒸溜残留物を鹼化の上、遊離脂肪酸とし難溶性二鹽基酸を検出するため、揮發油にて處理せるに不溶物質を認めず、二鹽基酸の存在は疑問である。

なほ念のため残存の虞ある不鹼化物の完全除去を期し、蒸溜残留物は之を鹼化の後脂肪酸のカルシウム鹽とし

ヌルゲ脂の脂肪酸に就いて

クラウスニツツエル抽出器を使用し、熱アセトンで以て處理し、然る後鹽酸で分解し遊離脂肪酸とした。

著者(本誌、昭和十八年第十八卷 一五二)は、木蠟又は漆蠟脂肪酸のメチルエステル(真空蒸溜に於て、各分溜溜出物中に微量の二鹽基酸を認め得ることを報告しておいた。此の事實より見るも、ヌルゲ脂肪酸中に二鹽基酸が存在するものとするれば、右蒸溜殘留物中に必ず認め得べきである。たゞヌルゲ脂肪酸の場合は木蠟脂肪酸の場合と異なり、液體酸が多く、之が二鹽基酸の揮發油に對する溶解度に影響することが考へられる。依つてヌルゲ脂肪酸の最後のものは、鉛鹽アルコール法により、液體脂肪酸を分離して固體脂肪酸を得、之を試みに揮發油で處理して見たが、同じく不溶物が認められず、二鹽基酸は檢出出来なかつた。

ヌルゲ脂肪酸中のリグノセリン酸

固體脂肪酸は其の量に不足を感じ、精製を十分にすることが出来なかつたが、アルコールよりの再結晶により融點七六—七七度Cのものを得た。

此の脂肪酸は之をエチルエステルとせるに、アルコールに對する溶解度甚だ小さく、二鹽基酸のエチルエステルと趣を異にする。得た儘のエステルの結晶の融點は五四・〇—五五・〇度Cであつたが、多量のアルコールよりの再結晶により五四・二—五四・四度Cのものとなつた。

此のエチルエステルの融點より見れば、二鹽基酸のエチルエステルとも考へられるが、アルコールよりの再結

晶の状態、結晶状よりいへば一塩基脂肪酸のエチルエステルなるを想はせる。依つて此のエチルエステルを鹼化の上、遊離脂肪酸とせるに、融點七九・六一八〇・二度Cのものが得られ、アルコールよりの再結晶により、融點八〇・四一八〇・六度Cのものとなり、融點遙かに低く、二塩基酸ならざるを知つた。而して一塩基脂肪酸の中、遊離酸及び其のエチルエステルの融點が右試料に最も近きものとしては、リグノセリン酸 $C_{24}H_{48}O_2$ があり、之は Bleyberg u. Ulrich (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1931, 64, 2504) に於れば八四・五一八四・九度Cなる融點を有し、其のエチルエステルの融點は五四・五一五五・〇度Cである。

辻本満丸氏(前出)は、ヌルデ脂肪酸中に普通の脂肪酸以外に、少量ながら融點高き酸の存在することを確かめられ、融點八一―八二度Cの脂肪酸を分離せられたが、之は著者の分離せる脂肪酸に相當すべく、又其の中和價一五三・一であつて、二塩基酸のものとしては甚だ低く、此の物が二塩基酸なるや否やは明瞭ならずと報告せられたが、此の脂肪酸は其の中和價より見るも、リグノセリン酸(中和價一五二・二九)であつたと信ぜられる。以上の事實より著者は、ヌルデ脂肪酸中には二塩基酸は存在せず、其の高融點のものはリグノセリン酸であるとするものである。

なほヌルデ脂肪酸のメチルエステル真空蒸溜々出分は、鹼化の後遊離脂肪酸とし、鉛鹽アルコール法により、液體脂肪酸を分離して固體酸を得、之を試験せるに、パルミチン酸であつた。其の融點五九・〇―五九・四度Cのもは、融點六一・六一六一・八度Cの純パルミチン酸との混融試験に於て六〇・四一六〇・六度Cの融點を示

し、融點降下がなく同一物質なるを知る。

總 括

ヌルデの果實より脂肪を採取し、其の脂肪酸中に二塩基酸が存在するや否やに就き試験した。

ヌルデ脂は其の脂肪酸中に二塩基を含まぬ。

ヌルデ脂の脂肪酸中の高融點のものは、リグノセリン酸であつて、其の少量が存在する。

なほヌルデ脂の脂肪酸の固體酸はパルミチン酸が主成分である。

終に此の研究は、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、感謝の意を表する。(昭和十八年十月十六日)