

## 木蠟脂肪酸中の二鹽基酸

椎 名 七 郎

著者（本誌、昭和十四年、第十四卷、二五八頁）は、木蠟脂肪酸中に  $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  なる二鹽基酸が存在することを決定し、其の實驗の概畧を報告する所があつた。

其の後の研究實驗により、 $\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  なる二鹽基酸も亦存在することを確認するに至つた。其の實驗に關し次に報告する。

原料木蠟 前出の報告に記載せるものと同じ會社の製品であつて次の性質を有する生蠟である。

試料木蠟の特數

比重 ( $d_{40}^{20}$ ) 〇・八五六九

融點（攝氏、度）約四八・五—四九・五

酸價 二〇・五

鹼化價 二〇八・五

沃素價 (ウイイス氏)

一二・五

ヘーナー價

九四・七四

不鹼化物 (%)

〇・六〇

木蠟脂肪酸の特數

融點 (攝氏、度)

五五—五六

中和價

二一四・二

沃素價 (ウイイス氏)

一三・一

二鹽基酸の分離

前出報告の方法で分離せる粗製二鹽基酸をエチル・エステル化して、融點 五一・八一—五二・二

度の結晶を得た。原料の木蠟脂肪酸のメチル・エステル 1 kg より 三一 g の收量である。

此の結晶はアルコールより再結晶を行ひ、融點約 五九度の結晶を得、其の母液よりは融點約 四九度の

エチル・エステル—の結晶を回收した。其の收量夫夫、一三 g、一五 g である。

融點約 五九度の結晶は、アルコールよりの再結晶を更に繰返し、融點 六〇・二—六〇・八度の結晶を

得た。之が即前出報告に記載の  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステルである。

融點約 四九度 附近の結晶は、再結晶を更に繰返して、純粹物を單離せんと試みたるも、融點の變化殆んど

無く、眞空蒸溜による精製亦効少く、又一旦遊離脂肪酸とし、醋酸マグネシウムによる分別沈澱法等を試みたる

も、結局効果がなかつた。融點に殆んど變化がなく、純粹に近い物質の様にも見えるが、熔融状態より放冷凝固せしむるに、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステルの場合と異り、結晶することがなく餅状となるを以て、不純なるを想はせるのである。而してパルミチン酸  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$  及びステアリン酸  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$  の畧等量混合物より兩者を分離することは、極めて困難なることであるが、右の融點約 四九度 附近のエチル・エステルも亦、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  及び既に其の存在を決定せる  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステルの畧等量混合物であつて、兩者の分離極めて困難なるものではなからうか。

**木蠟脂肪酸中の  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  融點約 四九度 附近のエチル・エステルに就き、再結晶により得たる融點 四九・二—四九・五度 のものは、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステル合成品（著者、本誌、昭和十三年、第十三卷、七三頁）との混融試験が、融點降下を示し、四一・六—四二・〇度 を示すにより、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステルを成分とせしめること明かである。**

又融點 四九・二—四九・五度 の試料は合成による  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステル（融點 五四・六—五四・八度、前出）との混融試験が、五〇・二—五〇・八度 の融點を示し、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステル（融點 六一・〇—六一・二度、本誌、昭和十四年、第十四卷、二六〇頁）との混融試験が、五五—五六度（稍不鮮明）なる融點を示したのであつて、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  及び  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  のエチル・エステルを成分とするや否や、甚だ不明瞭である。

次に右試料につき、其の鹼化價を測定せるに、二七〇・六となり、之より二鹽基酸のエチル・エステルとして求めたる分子量は、四一三・八となり  $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{19} \cdot CO_2C_2H_5$  よりの計算値、即鹼化價 二七〇・四、分子量 四一三・六四 に近い。

次表の元素分析結果より見るも  $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{19} \cdot CO_2C_2H_5$  なる組成に近い。

元素分析

試料(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
四・三三〇	一一・五四五	四・四三五	七二・七六	一一・四六
三・四五五	九・二一〇	三・五五五	七二・七四	一一・五一
$H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{19} \cdot CO_2C_2H_5$	よりの計算値			
C(%)	七二・七六	H(%)	一一・七三	

なほ他の試料として融點 四八・二—四八・六度 を示すエチル・エステルにつき鹼化價を測定せるに、二七三・三となり、之より計算せる分子量は、四一〇・六 となる。

然るに同族列脂肪酸に於ては、其のエチル・エステルの融點は、上級のもの程高く、分子式に於ける炭素數増加と共に高くなり、遊離脂肪酸の場合と異なり、奇數炭素のものと離も、炭素數一つ少き偶數炭素のものより低くなることになり。故に  $HO_2C \cdot (CH_2)_{19} \cdot CO_2H$  のエチル・エステルの融點は、著者の合成せる  $H_5C_2O_2$

$C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2C_2H_5$  の 五四・六一五四・八度 及び  $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2C_2H_5$  の 六一・〇一六  
 一・二度 の中間、約五八度 邊に位するべきであらう (Chuit 及び Hausser (Helv. Chim. Acta, 1929, 12,  
 850) によれば 五七度 となつてゐる。此の融點に比較して、木蠟脂肪酸のエチル・エステルが示す 四九・  
 二一四九・五度 なる融點は  $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{19} \cdot CO_2C_2H_5$  のものとしては、多少不純なるにせよ餘りに  
 低過ぎるものであつて、著者は蓋し  $HO_2C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2H$  及び  $HO_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2H$  のエチル・  
 エステルの混合物融點と見做すのである。

今融點 五九・二一五九・五度 を示す木蠟脂肪酸のエチル・エステルが、右の如き二つのエチル・エステルの  
 混合物なりとすれば、此のものは、測定により求めたる鹼化價 四一三・八 より計算するに、 $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2C_2H_5$  四六%、 $H_5C_2O_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2C_2H_5$  五四% より成ることになる。次に之等二種の合  
 成エチル・エステルの畧等量混融試験は、四八・八一四九・二度 の融點を示し、更に之と 四九・二一四九・五  
 度 の融點を示す木蠟脂肪酸のエチル・エステルとの混融試験を行へるに、融點降下を示さぬ。

以上の實驗結果より、木蠟脂肪酸中には  $HO_2C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2H$  なる二糖基酸も亦存在するといふべきで  
 ある。

總括 本誌、昭和十四年、第十四卷、二五八頁にて報告せる、粗製木蠟二糖基酸をエチル・エステル化し、既  
 に組成を決定せる  $HO_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2H$  なる二糖基酸のエチル・エステルの結晶を分離し、其の母液より更

に 約 四九度 の融點を示す木蠟脂肪酸のエチル・エステルの結晶を回收し、此のものは  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  及び  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  なる二つの二搾基酸のエチル・エステルより成るものとした。

而して木蠟脂肪酸中の二搾基酸としては、主として  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  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。

なほ詳しくは、工業化學雜誌、昭和十五年、第四十三編、四一四頁に發表してある。

附記(本誌、昭和十三年、第十三卷、七一頁参照)エベルハルト氏により初めて發表された、木蠟脂肪酸中の二搾基酸は、一一七・五度 の融點を有してゐるが、之に對し、ガイテル及びファン・デル・ワント兩氏は、日本酸なる名稱を與へ、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  なる化學式を與へた。

此の日本酸を著者の合成せる、融點 一二六・九—一二七・一度 の  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  と比較するに、融點に大差があり、一一七・五度 なる融點は、右の組成を有するものとしては、餘りに低過ぎるものと認められる。

シヤアル及びタスシリー兩氏、其他ルチカ、ストル及びシンツ氏等は、日本酸は  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{19}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  なる組成を有するものとしたが、其の試料は同じく融點 一一七—一一七・五度 のものであり、而して之が木蠟より得た脂肪酸の中、融點の最も高いものであつて、夫以上の高融點のものは分離して居らぬ。従つて著者の分離せる、融點 一二五・七—一二六・三度 のものも亦右諸氏の分析試料中に含まれてゐた筈であり、融點

一一七度 のものは、 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{19}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  にあらずして、著者の發表せる  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  及び  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  の混合物ならずやと考へられるのである。又之等二種のものを畧等量混和する時は、融點 一一七度 に近きものが得られる。ガイテル及びファン・デル・ワント兩氏の日本酸も、其の融點より見る時は蓋ろ右二種のものゝ混合物と見做し度ものであり、同氏等による日本酸のエチル・エステルの融點 五三度 も合成エチル・エステル  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  の 六一・〇—六一・二度 に比較して甚だ低い。

ルチカ、ストル及びシンツ三氏は、日本酸の組成決定に當り、混融試験も行ひ、試料が十分純粹にあらざれば融點降下が明瞭ならざることを指摘してゐるが、其の試料とせる日本酸は、融點 一一五度 のものであつた。

なほ二鹽基酸の精製に於ては、遊離酸を處理するよりも、其のエステルとして處理することを推奨する。同族列二鹽基酸に於ては、其のエステル間の融點の差は、遊離酸間の融點の差よりも大であつて、精製に便利がある。例へば  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{20}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  及び  $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{18}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  に於ては、融點が夫夫 一二六・九—一二七・一度、一二五・七—一二五・九度 であつて、其の差 一・二度 であるが夫等のエチル・エステルの融點は夫夫 六一・〇—六一・二度、五四・六—五四・八度であつて、其の差 六・四度 である。

同族列脂肪酸に於ては、其のエステルの融點は、上級のもの程高く、遊離脂肪酸の場合と異なり、奇數炭素のものとも、炭素數一つ少き偶數炭素のものより低くなることがない。 $\text{HO}_2\text{C}\cdot(\text{CH}_2)_{19}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  の融點は  $\text{HO}_2$

$C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2H$  の融點よりも低く、時として  $HO_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2H$  及び  $HO_2C \cdot (CH_2)_{18} \cdot CO_2H$  の混合物の融點として見做される惧があるが、若しエステルを取扱ふならば、此の惧はない譯である。

又再結晶等に於ても、エステルは遊離酸よりも大きく且美しく結晶するのが常であり、精製に便利である。

次に日本より輸出せられる木蠟は、凡て晒蠟であり、生蠟を日光漂白せるものである。従つて漂白中に生じた酸化酸を含むものと見るべきものである。外國に於ける研究は晒蠟を試料とせるものであるが、斯る酸化酸を含むものから、純粹なる二攪基酸を分離採取することに、困難あることは、辻本氏の指摘した所である。

木蠟脂肪酸（混合）のメチル・エステル真空蒸溜に於て、生蠟よりのエステルは、其の大部分が同一温度で溜出するに反し、晒蠟よりのエステルは、沸點が絶えず徐々に上昇する。又二攪基酸のエステルに富む其の真空蒸溜殘渣は、晒蠟のものの方が甚しく粘着性を有する。而して此の晒蠟脂肪酸のメチル・エステル蒸溜殘渣は、之を鹼化して遊離酸とし、更に石油エーテルを以て處理して、粗製二攪基酸を得、再びエステル化して其の結晶を得るに、やはり粘着性を有し、又溶媒よりの結晶粒小さくして、其の精製に不便があり、更に真空蒸溜するにあらざれば、生蠟よりの二攪基酸のエステルの如き美しき結晶が得難いことは、著者の經驗する所である。

次に辻本氏は木蠟二攪基酸の組成決定に當り、融點 一一二—一二三・五度の二攪基酸を木蠟より分離した。而して其の元素分析結果より  $HO_2C \cdot (CH_2)_{20} \cdot CO_2H$  に近いが、測定回数多かりし中和價及び鹼化價より見て、 $HO_2C \cdot (CH_2)_{21} \cdot CO_2H$  なる組成を有するものとした。



フラッシュエントレーガー及びハレ兩氏は、丹念なる真空蒸溜により、遂に 一二七・五度の融點を有する二鹽基酸を得た。二鹽基酸としては蓋し純粹なるものを單離せるものと信ぜられるのであるが、之を  $\text{HO}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  と發表せることを惜しむのである。

奇數炭素の脂肪酸が、天然油脂の成分となつてゐることは、非常に稀であり、所謂日本酸なるものが、奇數炭素の組成を有するものとして發表されてゐることは、寧ろ奇異とすべきものでは無からうか。

既に述べた様に木蠟二鹽基酸の組成決定に關しては、數種の研究發表があつたが、未だ決定的のものとは信ぜられなかつた。夫だけに其の決定には甚だ大なる困難が豫想されたのである。著者は木蠟脂肪酸中に存在すると考へられる二鹽基酸の合成實驗にも亦努力したが、之が木蠟二鹽基酸の組成決定に非常に役立つ所があつた。

(丁)