

臺灣産植物種子油の研究 (第二報)

あかぎ (茄苳) 種子油の成分

(昭和七年二月六日受領 昭和七年四月廿五日印刷)

加 福 均 三 池 田 鐵 作 畑 忠 太

本研究に使用したるあかぎ (茄苳) は學名 *Bischoffia javanica* Blume にして試料は臺北市内の街路樹の一部より取り溫壓にて採油したり。油は帶綠色の液狀にして特殊の匂あり。その一般性狀に關しては第一報¹⁾に記載せる所なり。

不 鹼 化 物 の 檢 索

Hönig 及 Spitz の方法により油より分離したる不鹼化物は常溫にて淡黄色の固體にして檢微鏡下に檢すると多量のヒトステロール特有の針狀結晶が少量の油狀質の中に混在し他の結晶型は全く認め得ず。これを純メチールアルコール及エチールアルコールより分別結晶するに次の如し。

	結晶型	融 點	無水酒精にて再結晶後の融點	
1.	メチールアルコールより	光澤ある長針狀	126-128°C	137-138°C
2.	〃	〃	122-124°C	〃
3.	エチールアルコールより	光澤ある針狀	121-123°C	〃
4.	残渣微量、熱アルコールに不溶石鹼狀			

即ちこの結果よりみるに分離されたる結晶は何れもヒトステロールにして他のものは恐らく混在すると思はれずこの融點 137-138°C の結晶を約倍量の無水醋酸と煮沸し後水を加へて更に煮沸し冷後結晶を分取するに光澤無き無色微針狀の結晶を得。融點 121-123°C にして無水酒精より再結晶を繰り返すに融點 127-127.5°C に至りそれ以上上昇せず。これヒトステロールアセテートなること疑を入れず。さればこの不鹼化物の大部分はヒトステロールにして他のものはたとへ存在するも極微量なるべくこれ以上檢索するを得ざりき。

脂 肪 酸 成 分 の 檢 索

混合脂肪酸より飽和不飽和兩酸の分離 不鹼化物を除去したる混合脂肪酸は油に對し約 9.39% にして中和價 201.42, 平均分子量 278.42. 鹼化價 196.86 沃素價 169.25. これを Twitchell²⁾ の鉛鹽アルコール法により飽和不飽和兩酸を分離せるに飽和酸 20.58% 不飽和酸 79.42% にして不飽和酸は中和價 199.39. 平均分子量 281.24, 鹼化價 201.70 沃素價 184.69, 飽和酸は融點 53-54°C. 中和價 203.87, 平均分子量 275.17 鹼化價 187.91 なり。

不飽和脂肪酸の檢索 1) 臭化物試験 a. リノレン酸及クノール酸の檢出。

不飽和酸 20 g を 10 倍量の無水エーテルに溶かし -5°C に冷却して液稍眞紅色を呈するまで過剰に臭素を添加しこれを 0°C に一夜放置後結晶を濾別し冷エーテルにて洗滌しエーテル不溶性六臭化物を得。無色の結晶にして收量 9.92 g. 醋酸エーテルより再結晶して M.P. 182-182.5°C. これ明かにリノレンの六臭化物にして今假りに Erdmann, Bedford 兩氏³⁾ 及 Rollet⁴⁾ 氏等の説を綜合

1) 本誌, 53 (1932), 388. 2) E. Twitchell: *J. Eng. Chem.* 13 (1921), 806. 3) Erdmann, Bedford: *Ber.* 42 (1909), 1328, 1334; *Z. Physiol. Chem.*, 68 (1910), 76. 4) Rollet: *Z. physiol. Chem.* 62 (1909) 410; 70 (1910), 404.

してリノレン酸より得らるる結晶性六臭化物の量を理論数の 23% として計算すればリノレン酸の含量は液體酸の約 79% 混合脂肪酸の 63% に相當することとなる。

次にこのエーテル不溶性六臭化物を除去したるエーテル 濾液及洗液は合してこれよりエーテルを追ひ出し放冷するに全部固化すこれを輕石油エーテルにて處理して石油エーテル可溶性のものを濾過し結晶 3.4 g を得。その M.P. 108-112°C. 更にエーテル及石油エーテルにて處理しアルコールより再結晶して無色光澤ある結晶を得。M.P. 113-114°C. これクノール酸の四臭化物なり。

b. オレイン酸の檢出 前記臭化物試験によりリノレン酸六臭化物及リノール酸四臭化物を除去したる液狀臭化物よりこれら以外の不飽和酸を検索せんとし先づ Rollet 氏法¹⁾により臭素脱却を行ふ。即ち液狀臭化物 15 g を二口フラスコに取り 20 g の亞鉛末 50 c. c のメチルアルコールを加へ湯浴上に加温するに急に發熱して反應する傾向あり。これに 5N 鹽酸性メチルアルコール 30 c. c を徐々に添加するに反應圓滑に進みて盛に泡立ち亞鉛末溶解す。加へ終りて後 10 分更に 65-70°C 附近に加温しこの時液透明となり一部の油は油狀となりて液面に浮ぶ。これを速に冷却しつつ冷水を加へてエーテルにて取り出し水洗乾燥してメチルエステル 8 g を得。次にこれを 5N 酒精加里の當量と鹼化し酸 6 g を得この酸 3 g を取り比重 1.27 の苛性加里にて鹼化し 200 c. c の水にとかし攪拌しながら Hazura 法²⁾により酸化を行ふ。即ち全體を 12°C 前後に冷却し 1.5% 過マンガン酸加里液 200 c. c を添加す。加へ終りて尙 15 分間攪拌をつづけこれに SO₂ 瓦斯を過剰に通じてマンガン泥を溶解せしめ酸性となし析出する白色の結晶を濾別し少量のエーテルにて洗ひて未酸化酸及初めより若干混在する固體酸を除去し乾燥す。M. P. 156-157°C. これ二水酸化ステアリン酸とサチビン酸の混合物なり。次にこれを多量の温エーテルにて抽出しエーテル抽出液より得し結晶は M. P. 124-125°C アルコールより再結晶して 128-129°C 更に再結晶を繰返へし 130-131°C に至り上昇せず。中和價 176.30 (理論數 177.3) これ二水酸化ステアリン酸なり。尙エーテル不溶のものは M. P. 167-168°C アルコールより再結晶して 172-173°C 中和價 162.14 (理論數 161.2) これサチビン酸なり。次にこれらの結晶を濾別したる初めの水溶液よりは苛性加里にて中和後蒸發濃縮し硫酸加里その他を濾別し酸性としたるに M. P. 169-170°C のインソリヌシン酸及 M. P. 196-197°C のクヌシン酸に相當する結晶を極少量を得たり。これらは先の結晶臭化物に夫々もれたるものにしてこれにより原液體酸中にオレイン酸の存在することを確認し得たり。

2) 酸化試験 臭化物試験及これに附隨して行ひし液狀臭化物より回収したる酸の酸化試験によりリノレン酸、リノール酸、オレイン酸を検出したるも尙正確を期するため 不飽和脂肪酸につき Hazura 酸化を試みたり。即ち酸 15 g を採り加里石鹼となし水溶液として 12°C にて 1.5% の過マンガン酸加里液にて酸化し水に可溶性並に不溶性兩者に分ち檢索せり。而して水に不溶性物質よりは未酸化酸及混在せる固體酸を除却し M. P. 153-155°C の結晶 4.8 g を得こよりエーテル可溶性、不溶性の兩結晶に分ち各アルコールより再結晶して前者よりは M. P. 130-131°C 中和價 176.18 の二水酸化ステアリン酸を後者よりは M. P. 174-175°C 中和價 162.06 のサチビン酸を得。

水に可溶性部はリヌシン酸、インソリヌシン酸其の他の二鹽基酸を検索すべく常法により操作してアルコール可溶性物より M. P. 174-175°C 中和價 146.26 (理論數 147.51) のインソリヌシン酸を取り出しアルコール不溶性物よりは M. P. 195-197°C の結晶を得更に温水、熱アルコール等にて處理して遂に M. P. 202-203°C の リヌシン酸を得たり。而してこれ以外の酸は檢出するに至らざりき。

飽和脂肪酸の檢索 1) メチルエステルの分溜。混合脂肪酸より分離せる飽和脂肪酸 18 g

1) Rollet: *Zeits. physiol. Chem.* 62 (1909), 410. 2) Hazura: *Monatsh.*, 8 (1857), 153.

を Haller¹⁾ 法により 2.5% の鹽酸性メチールアルコールよりエステル化して得しメチールエステル 17 g を分溜して次の結果を得たり。

溜分	沸點/5 mm	量(g)	屈折率(n_D^{20})	鹼化價	融點
1.	165-175°	1.6	1.4397	—	—
2.	175-180°	2.8	1.4400	205.56	25°
3.	180-185°	3.7	1.4419	• 202.91	24°
4.	185-190°	4.3	1.4478	199.77	28°
5.	190-200°	3.6	1.4492	198.71	31°

2) エステル各溜分の検索。先づ溜分(1), (2)を鹼化し酸で處理して得し酸は無色の結晶にして M. P. 53-54°C, アルコールより分別結晶して M. P. 59-59.5°C 中和價 218.03 と M. P. 54-55°C 中和價 205.47 の兩分に分れ、溜分(3)よりは M. P. 54-55°C 同じく分別結晶して M. P. 57-58°C 中和價 217.83 の大部と極少量の M. P. 53-54°C のものを得溜分(4)よりは M. P. 57-58°C 分別結晶して M. P. 68-69°C 中和價 202.53 の大部と少量の M. P. 55-56°C のものを溜分(5)よりは M. P. 61-62°C 再結晶して M. P. 68-69°C 中和價 201.26 の大部と少量の M. P. 56-57°C のものを得。これによりて以上の結果を綜合すると M. P. 54°C 附近のものは中和價 205.47 にしてパルミチン酸 (M. P. 62°C 中和價 218.92) とステアリン酸 (M. P. 70°C 中和價 197.33) の混合物とみるべく M. P. 59-60°C のものは中和價 218.03 にしてパルミチン酸の大部分と極少量のステアリン酸を混在するものにして M. P. 68-69°C のものは中和價 201.26 にしてステアリン酸を主體とし尙少量のパルミチン酸を含むものなるべし。即ちこれにてみる如く飽和脂肪酸はパルミチンとステアリン兩酸の外他の酸は存在せざるべく然して兩者の割合はパルミチン酸 45%, ステアリン酸 55% と思考す。

以上を以つて豫備試験とし尙精確を期するため次の實驗を試みたり。

混合脂肪酸メチールエステル溜分の検索による脂肪酸成分の確認 混合脂肪酸 130 g をエステル化して得たるメチールエステル 135 g につき分溜したる結果は次の如し。

溜分	沸點/10 mm	屈折率(n_D^{20})	鹼化價	沃素價	量(g)
1	-195°	1.4476	205.76	94.14	1
2	195-200°	1.4522	201.53	139.34	37
3	200-205°	1.4569	195.87	176.22	86
4	205-210°	1.4582	200.94	170.85	10

これよりみて明かなる如くその鹼化價よりして C_{16} 以下の酸は存在せざることを確認さる。 $(C_{14}H_{27}O_2CH_3$ 鹼化價 231.6., $C_{16}H_{31}O_2CH_3$ 鹼化價 207.6)。各溜分につき酸にかへし鉛鹽アルコール法により固體酸、液體酸を分離し固體酸は分別結晶しその融點及中和價より液體酸は臭化物を作り尙結晶臭化物を與へざる液狀物よりは脱臭素し Hazura 酸化を試み溜分(1)(2)より固體酸としてパルミチン酸 (M. P. 60-61°C 中和價 218.36) を液體酸としてリノール酸 (四臭化物 M. P. 112-113°C) オレイン酸 (二水酸化ステアリン酸 M. P. 131-132°C. 中和價 177.10) を溜分(3)よりパルミチン酸の少量とステアリン酸 (M. P. 70-71°C 中和價 197.67), 及オレイン酸の少量リノール酸、リノレニン酸 (六臭化物 M. P. 181-182°C) を溜分(4)よりステアリン酸、リノール酸、リノレニン酸を各確證するを得たり。

1) Haller: *Compt. rend.*, 146 (1908), 260.

結 論

以上の結果よりしてあかぎ（茄苳）種子油は乾性に屬する油にして混合脂肪酸として 94% の中、飽和酸 20.5%、不飽和酸 79.5% 然してその成分はリノレン酸約 60%、リノール酸これにつき 15% ステアリン酸 11%、パルミチン酸 9%、オレイン酸 2-3% にして不鹼化物は殆どヒトステロールにして約 2% を含有す。

（臺灣總督府中央研究所工業部）

エチレンと鹽素間の反應（第二報） 氣體エチレンと液體鹽素との反應速度に就いて（豫報）

（昭和七年二月十七日受領 昭和七年四月廿五日印刷）

絹 卷 蒸 箕 作 新 六

先に著者の一人は深川氏の論文（昭和二年）に暗示を得て 共著者と共にエチレン及び鹽素兩氣體間の反應を研究し¹⁾、この反應は 反應生成液體内に兩氣體が溶解して 液相内の反應として進行する部分が大にして氣相内の反應は全體の反應中殆ど無視し得る 程度のものなることを主張し且生成液體は鹽化エチレン及び三鹽化エタンの混合物にして兩者の比は用ふる 鹽素及びエチレンの量によつて變化するものなることを發表せり。其の後著者は尙研究を續行せるに 反應生成液體は二鹽化エチレン及び三鹽化エタンに止まらず四鹽化、五鹽化及び六鹽化エタン等を 若干含有し其の反應は甚だ複雑なるものなることを發見し、且これらの量は用ふる鹽素及びエチレンの量に關係すると共に反應溫度によつて變化し比較的低温なるときは二鹽化エチレンの生成量多く、高温度なるとき多鹽素置換體の多きことを知れり。又エチレンと鹽素との反應は生成液體内に於いて 速に進行すると共に生成液體以外の溶媒例へば四鹽化炭素等を豫め加へて 反應を進行せしむるもこの内に於いて同じく速に反應が進行することを知れり。

ここに於いて著者等は反應は液體内に於いて進行すること、低温度に於いて 二鹽化エチレンの生成量が大なること等より考へて若し液體として低温度の鹽素を用ひ、これに氣體エチレンを反應せしむるときは二鹽化エチレンの收量を大にして反應を進行せしめ得べきものならむと 思考し斯の如き反應の研究に著手せり。

これより先特許として液體鹽素にエチレンを作用せしめたるものあり²⁾ しかれども其理論的研究に至りては未だ文獻中にこれを見ざりき。然るに一昨年 H. Bahr & H. Zieler は一論文を發表し³⁾エチレンと鹽素との反應は著者等の經驗と同様に低温度に至るに従つて二鹽化エチレンの量を増加し $-20^{\circ}\sim-40^{\circ}\text{C}$. に於いて二鹽化エチレンは生成液體の約 90% に及ぶことを報告せり。しかれども其の實驗は工業的の目的を以てなされたるものなるを以つて 反應速度等に就いて何等報告する處なし。

又 T. D. Stewart 及び共著者⁴⁾は同じくエチレンと鹽素との常温に於ける氣體反應を論じ鹽素の附加反應は鹽素の置換反應を誘導するものなることを主張せり。この點に關しては本實驗にはあまり大なる關係なきを以つて他日論ずることある可し。

1) 箕作、坂元：本誌，49 (1928)，471. 2) Am. P., 13315542 (1916). 3) Z. angew. Chem., 43 (1930), 233. 4) J. Am. Chem. Soc., 51 (1929), 3082; 52 (1930), 2869; 53 (1931), 1121