

フルフル・アクリル酸はパーキンの反應に従てフルフラールと無水醋酸とより無水醋酸ソーダを觸媒として合成される事は既によく知られてゐる (Baeyer, *B.*, 10, 357; Marckwald, *B.*, 20, 2812; Gibson Kahnweiler, *Am.*, 12, 314)。著者等は此場合に於ても一般のベンズアルデヒドの場合と同様に數滴のピリヂンを觸媒とする事に依り著しく反應時間を短縮し得ると同時に却てフルフル・アクリル酸の收量を増加し得る事を知つた。此等二、三の實驗結果を第 6 表に示す。

第 6 表

| 實驗 番 號 | フル フラ ール g | 無水 醋酸 g | 無水醋 酸ソー ダ g | ピリ ヂン | 反應 時間 hr | 反應 温度 °C | 純フルフル・ アクリル酸 (水より再結晶、 融點 140°C) |
|--------------|---------------------|---------------|-------------------|----------|----------------|----------------|--|
| 1 | 50 | 100 | 100 | 無し | 11 | 150 | 37.5 |
| 2 | 100 | 200 | 150 | 數滴 | 2 | 150 | 85.0 |

上に得られたフルフル・アクリル酸をLiebermannの方法 (*Ber.*, 27, 286) に従ひ徐々に蒸溜を行ふと炭酸ガスを分離してヴィニ

ルフランを理論値の約 41% の收量で容易に得る事が出来た。一得られたヴィニルフランはスチロール等に比較して揮發し易い爲、重合に際しては重合管内の空氣を炭酸ガスで置換して直に管口を封じ、90° 前後の温度に 2 週間餘り保つて加熱重合を行つた結果常温 (約 15~20°C 附近) では生ゴム状を呈する赤色重合物を得た。更にヴィニルフランとスチロール及びヴィニルフランとβ-ヴィニルナフタリンとを混合して、同様に封管中に於て 80~90°C にて 2 週間餘り加熱重合を行つて生成した合成樹脂を観察した。それ等の定性的な性質を第 7 表に示した。

第 7 表

| No. | 混合重量比 | 色 | 常温 状態 | 軟化點 °C | 生ゴム状に なる温度°C | 硬 さ |
|-----|------------------------------------|----------|----------|-----------|-----------------|--------|
| 1 | ポリヴィニルフラン | 赤色 | 生ゴ ム状 | — | — | 4 |
| 2 | { ヴィニルフラン: 1 スチロール: 2 | 赤色 透明 | 固體 | 約 40 | 約 60 | 3 |
| 3 | { ヴィニルフラン: 1 β-ヴィニルナフ タリン | 橙赤 色 | 固體 | 約 80 | 約 110 | 1 |
| 4 | { ヴィニルフラン: 1 β-ヴィニルナフ タリン | 橙赤 色 | 固體 | 約 68 | 約 90 | 2 |

附記 本研究の概要は昭和 16 年 12 月理化學研究所學術講演會に於てその概要を發表した。尙電氣的性質の試験その他に種々な御便宜を與へられた 逓信省電氣試験所及び古河電氣工業會社にお禮申し上げる次第である。

(臺灣總督府臺南高等工業學校應用化學科) (昭和 17 年 2 月 26 日受理)

(169) 木 蠟 漂 白 に 關 する 研 究 (第 12 報)

佐久間 巖・陳 發清・袖山 京

著者等は既に木蠟の酒精可溶分に就て研究し之れを報告せり (臺南高工學術報告, 昭和 14, 3, 21, 29)。本報に於ては該物質に關し其後研究したる結果に就て述べんとす。

生蠟より色素物質の抽出

市販の生蠟 2 種を選びたり、No. 1 試料は其 10.8kg をとれるものにして Hess-Ives チントフォトメーターに依る色價赤 130.2, 黄綠 141.9, 綠 167.0, 青綠 196.0, 青 207.0, 空氣漂白困難にして酸價 47.77, 沃素價 (ウイス) 15.16, No. 2 試料は 26.0kg, 色價赤 101.6, 黄綠 100.3, 綠 134.0, 青綠 148.4, 青 179.0, 空氣漂白比較的容易なり、酸價 23.73, 沃素價 13.35 なる値を示せり。試料は共に表面附着の塵埃を削り去りたる後熔融し、上澄液 450g を 5l のフラスコにとり 94% 酒精 2,500cc を加へ還流凝縮器を附して湯浴上 8 時間煮沸を繼續後一夜放置し、抽出液を除きたるものに再び酒精抽出を反復すること 4 回にして、第 3 次及び最後の青綠色抽出液は夫々次回の第 1 次、第 2 次抽出用に供したり。第 1, 2 次抽出液は合して冷蔵庫中 5°C に於て一夜放冷し、析出せる沈降物質を濾別せり。斯くて 50°C の湯浴上炭酸ガスを通じつゝ減壓下に濃縮を行ひ 1/3~1/2 の容積に到らば 0°C に冷却、更に析出する物質を濾別し濃縮するの操作を 5 回繰り返し、次に

-5°C に冷却、濾別、濃縮をなしたる後 -10°C に冷し濾別せる液は 1/2 容内外に濃縮せば酒精の濃度は約 70% にして 2 層に分れ、下層は淡黄色稀酒精層なり、之れを A₂ 部とす。上層は暗褐色粘稠の油狀體にして 40°C, 30mm にて酒精を驅逐し A₁ 部となし、-5°C, -10°C に冷却せる際の析出部は混合し是れ亦 40°C, 30mm に於て溶劑を去り暗綠色の軟狀體を得たり、B 部となしたり。收得量及び性状次の如し。

第 1 表 (A₁ 部)

| 試料 | g | % | 酸價 | 沃素價 | ロビボンド色調計 | | |
|-------|-----|------|--------|-------|----------|------|-----|
| | | | | | 青 | 黄 | 赤 |
| No. 1 | 580 | 5.37 | 114.86 | 80.59 | 4.0 | 29.8 | 6.6 |
| No. 2 | 240 | 0.92 | 116.39 | 74.53 | 4.0 | 29.3 | 8.6 |

第 2 表 (B 部)

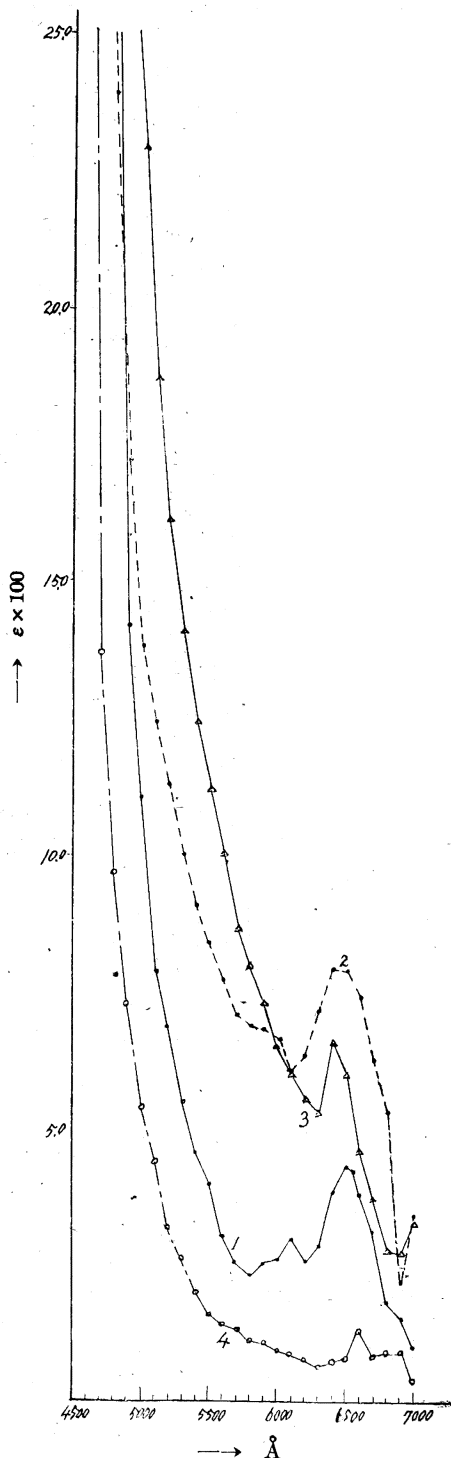
| 試料 | g | % | 酸價 | 沃素價 | ロビボンド色調計 | | |
|-------|-----|------|--------|-------|----------|-----|-----|
| | | | | | 青 | 黄 | 赤 |
| No. 1 | 660 | 6.11 | 111.57 | 65.68 | 0.3 | 9.4 | 1.0 |
| No. 2 | 390 | 1.50 | 110.77 | 66.25 | 0.2 | 9.5 | 1.0 |

ロビボンド色調計測定は第 1 表は其儘、第 2 表は試料 0.5g を 2cc の 94% 酒精に溶解したるものなり。

試料 No. 1 A₁ 部の検索

酒精性醋酸鉛溶液を以てするも油状沈澱を生ずるのみにて結晶性鉛鹽を得る能はず、臭素の吸収顯著なるを以て不飽和度高きを知るべく又豫め過酸化物を除去し精製したるエーテルに溶解し、3 回水洗して充分に酒精を去りたる後無水硫酸ソーダにて乾燥しエーテルを驅逐したる後石油エーテル（40~50°C）に溶かし、Merck 製 Brockmann のクロマトグラフ用アルミナを充填せる塔（豫備試験用 0.8cm×10cm）に滴下し石油エーテルに依りクロマトグラムを現出せんとせるも數層の色素帯を形成せず單に褐色の層を生じ徐々に流下したり。

第 1 圖



以上の結果に依り該部は木蠟樹脂に非ざるものゝ如きも、之を除去せる木蠟の容易に漂白せられ得る事實よりせば其れが漂白阻害物なるは疑なき所なるべし、於是筆者等の研究上攻究の價値あるは勿論なるべきを以て該部の成分検索に従ひたり。

實驗 I A₁ 部成分の検索 (1) König-Martens スペクトロフォトメーターに依る吸光係數測定: 試料 I₂ を 95% 酒精 50cc に溶解せる溶液を以て第 11 報（本誌、昭和 16, 44, 138）と同様の方法にて測定を行へり（第 1 圖曲線 1）。(2) α-リノリン酸の検出: 試料 0.2g をクロロフォルム 10cc に溶解し氷にて冷却しつつ臭素のクロロフォルム溶液を滴下し褪色せざるに至る迄加へたり。クロロフォルムを湯浴上にて蒸發せば大部分は赤褐色の樹脂状臭化物とな

る。本物質はエーテルに容易に溶けて何等の殘留物を認めざるが故に六臭化物以上の多臭化物を生ずる高度不飽和脂肪酸即ちリノリン酸以上の不飽和酸の存在せざる事明らかなり、次に臭化物質を石油エーテル（70°C）に溶解し可溶部を冷却したるに少量の帶黄白色結晶析出せり。結晶部を濾別して石油エーテルに溶解し活性炭素を以て脱色處理を行ひ白色結晶を得たり。融點 114°C（不補正）にして大豆油混合脂肪酸より調製したる四臭化物（融點 114°C）と混融したるも融點の降下なし。従て該結晶性臭化物はリノリン酸より誘導せられたるものと稱すべくリノリン酸の存在を確認するものなり。(3) 母液: 上記結晶を濾過分別せる濾液は黄褐色粘稠にしてオレイン酸より導かれたる臭化物即ちデブロムステアリン酸 C₁₈H₃₂O₂Br₂ ならんと思惟せらるるも試料僅少なるを以て精査し得ずして終れり。

實驗 II 遊離酸成分の検索 (1) 遊離酸の分離: 試料 25g を取り N/2 酒精性苛性カリ溶液にて中和し減壓にて酒精を驅逐し、多量の水を加へたる後エーテルを以て振盪したるに遊離酸は水層部に、中性部はエーテル部に移行せり。(2) 遊離酸の検索: (i) König-Martens スペクトロフォトメーターに依る吸光係數測定（第 1 圖 曲線 2）。(ii) 臭素化: 遊離酸 5g を精製エーテル 25 cc に溶解し氷にて冷却しつつ臭素を滴下し、充分攪拌するも臭素の色消失せざるに至りて止め更に 1 時間放冷したるも不溶性物質を認めず、即ちエーテル不溶性臭化物は生成せざるもの如し。従てリノリン酸以上の不飽和酸存在せざる事明らかなり、エーテル溶液は少量の稀チオ硫酸ソーダ溶液にて過剰の臭素を除去し、水洗後無水硫酸ソーダにて脱水しエーテルを蒸溜し去り白色結晶を含む粘稠性黄褐色の半流動體を得たり。之を多量の石油エーテルに溶かし石油エーテルを原容の 1/2 に至る迄驅逐し、一旦加温して透明なる溶液となしたる後冷凍機中 5°C に放置し白色固體の析出を見たり。之を吸引濾別し 0.2g の結晶（No. 1）を得たるを以て石油エーテル（70°C）10cc に溶解し再結晶せしに眞珠様光澤を有する美しき針狀結晶をつくれり、融點 113~114°C にして大豆油より調製せる α-リノリン酸の臭化物（融點 114°C）と種々の割合に混合したるも融點降下を示さざるに依り α-リノリン酸 C₁₈H₃₂O₂ の現存を確認せり。母液を更に冷却し融點 106~111°C の帶黄色針狀結晶を得たるを以て 2 回再結晶を行ひ白色針狀の結晶（No. 2）を得たり、融點 114°C、混融試験に依り該結晶も結晶 No. 1 と同様四臭化ステアリン酸なる事を認めたり。(3) 母液の検索: 結晶臭化物を分離せる母液は減壓下石油エーテルを驅逐し黄色の液體を得たり、0.5g を 2cc 95% の酒精と 0.5g の亜鉛末とを混じ 30 分間加熱し次に 1cc の酒精-硫酸を滴加し更に 30 分間加熱して臭素脱却と同時にエステル化せり。該反應液を水中に注ぎ脱臭素生成物をエーテルにて抽出しエーテルを蒸溜し去り殘留物たるエチルエステルは N 苛性カリ酒精溶液を以て鹼化し鹽酸にて分解して少量の酸を再生せり。是れを 30% 硝酸中に懸垂せしめ 30~35°C に保ちつつ亜硝酸ソーダの結晶小片を少量宛投入し油層が固結する迄之を繼續したる後反應生成物は温湯にて洗滌し亜硝酸イオンの反應止むに至りて石油エーテル（50°C）に溶解せるカーボラフィンにて脱色し石油エーテルを驅逐後殘留物を無水酒精より再結晶したるに融點 44°C の白色結晶少量を得たり。是れエライデン酸なるを以てオレイン酸の現存を知り得べし。其沃素價 144.84 なるが故にオレイン酸 39.8%、α-リノリン酸 60.2% を含有するものと考へ得べし。即ち以上の實

驗に依り遊離酸として α -リノリン酸及びオレイン酸の存在を確認したるもリノリン酸以上の高度不飽和脂肪酸は存在せざるものゝ如し。

實驗 III 中性部成分の検索 前實驗に於て遊離酸を分離せる殘部の中性部分は赤褐色油狀物質にして約 12g を收得せり。(1) König-Martens スペクトロフ、トメーターに依る吸光係數測定: 前實驗と同様にて測定せり(第1圖 曲線 3)。(2) 酸化及び脂肪酸の分離: 試料 5g に *N* 酒精性苛性カリ溶液 50 cc を加へ湯浴上にて5時間煮沸をなし酸化せしめたる後大部分の酒精を減壓蒸發し、殘部を多量の水に溶解しエーテルを以て不鹼化物を分取したる後稀硫酸にて分解しエーテルを用ひて脂肪酸を抽出し無水硫酸ソーダにて脱水後エーテルを驅逐し得たる混合脂肪酸は室温にて結晶を含む赤褐色半流動體なり。(3) 混合脂肪酸より固體酸及び液體酸の分離: Twitchell の鉛鹽酒精法 (*Ind. Eng. Chem.*, 1921, 13, 806) に依り處理を行へり、即ち混合脂肪酸を酒精に溶解し醋酸鉛酒精溶液を加へて生ずる黄褐色の鉛鹽沈澱部と溶液部とに分離したり。(4) 液體酸の検索: 鉛鹽酒精法に依り分離したる溶液部は減壓下に酒精を蒸溜し去れる後稀硝酸に依て鉛鹽を分解し多量の水を加へエーテルを以て液體酸を分離したる後無水硫酸ソーダにて含有水分を除きエーテルを蒸發し去り黄金色の液體酸 5.5g を得たり。(i) König-Martens スペクトロフ、トメーターに依る吸光係數測定: 前實驗同様の方法にて測定せり(第1圖, 曲線 4)。(ii) 臭素化: 實驗 II (2) と同様の處理を行ひ臭素化するにエーテル不溶性物質を認めず、依てリノリン酸以上の不飽和酸存在せざる事明らかなり、チオ硫酸ソーダの稀溶液にて過剰の臭素を除去せる後水洗し無水硫酸ソーダを以て脱水後エーテルを驅逐せるに約 2.5g の臭化物を得たり、是れを石油エーテル (70°C) に溶解し放冷したるに白色眞珠様光澤の針狀結晶(結晶 No. 1) 析出す、其量 0.8g にして1回再結晶を行へば融點 114°C となりたり。母液部は樹脂狀暗褐色を呈しカーボラフィンにて脱色處理を行ひ蒸發したるに針狀結晶を得たり。融點 106~111°C なり。母液の冷却により更に白色板狀の結晶 0.2g を得再結晶したるに融點 114°C の針狀結晶となれり(結晶 No. 2)。結晶 No. 1, No. 2 共に大豆油より得たる四臭化ステアリン酸(融點 114°C) と混融試験を行ひたるに融點降下を來たさざるを以て α -リノリン酸の現存を確認し得べし。(5) 液狀臭化物の検索: 黄褐色の粘稠性

液體の母液を實驗 II (3) と同様の處理を以て少量の酸を再生しエライゼン化し、原酸のオレイン酸なる事を證明したり。(6) 木蠟樹脂の探究並に固體脂肪酸の検索: 實驗 III (3) の鉛鹽酒精法處理に於て生じたる黄褐色鉛鹽の沈澱を酒精にて充分洗滌し、過剰の醋酸鉛を除きたる後 10% 醋酸にて分解し水洗後吸引して水分を可及的除去し酒精に溶解せり。(i) 酒精可溶部(木蠟樹脂可溶部分): 黄褐色極めて少量にして更に醋酸鉛酒精溶液を加へたるに僅少の帶黄白色沈澱を得たり。之れを酒精にて充分洗滌後 10% 醋酸にて分解し酒精に溶解せるも可溶部極めて微量且大部分は酒精に溶解困難なり。(ii) 酒精難溶部: 多量の酒精を用ひて洗滌し過剰の醋酸鉛を除去せり。該部は黄褐色エーテル、クロロフォルム、醋酸エチル、二硫化炭素、石油エーテル、キシロール等に不溶にして四鹽化炭素、醋酸に可溶なり(色素の鉛鹽を脂肪酸鉛鹽より分解せんと試みたるも成功せず)。常法に依り稀硝酸にて分解を行ひしに赤褐色、粘稠性物質を含む固體酸を得石油エーテルにて3回再結晶を行ひ融點 58~60°C, 中和價 217.1, 平均分子量 258.4 の白色結晶を生成せり。之れバルミチン酸に外ならず。

總 括

- (1) 木蠟色素(特に木蠟樹脂)を研究すべき目的を以て市販生蠟2種を選びて酒精抽出を行ひ此れが検索を行へり。
- (2) 酒精抽出部は主として脂肪酸及び其エステルにして色素物質は少量なり。
- (3) 色素のクロマトグラフ吸着法或は醋酸鉛法に依る單離法は相當收量不良にして色素分離上不利なり。
- (4) 酒精抽出部の黄褐色は酸化酸に起因するものならんと思惟せらるゝ點多きも未だ確認し得ず。
- (5) 酒精抽出部は生蠟漂白に際する阻害物なるを以て-10°C に冷却し液狀部(A₁)と析出部(B)とに分ちて攻究せり。
- (6) A₁ 部中には遊離脂肪酸として α -リノリン酸とオレイン酸とを検出し得べくリノリン酸以上の高度不飽和脂肪酸を認むる能はず、エステル部は加水分解に依りて少量の不鹼化物と大部分は固體酸及び液體酸とより成るを知れり。而して固體酸よりバルミチン酸、液體酸より α -リノリン酸及びオレイン酸を検出せり。