「トウジン」肝油中に高度不飽和アルコールおよび F₃, F₂ 列不飽和アルコールの現存について(予報)

上野 誠一*・日高 徹*・岡本 巧*

On the Occurrence of Highly Unsaturated and F₃, F₂ Unsaturated
Alcohols in *Laemonema morosum* Liver Oil.

Sei-ichi Ueno, Tohru Hidaka and

Takumi Okamoto.

北海道噴火湾にて採取せられる「トウジン」(*Laemonema morosum*, Matsubara) は「ヒゲタラ」科に属する深海魚で一名「ウケグチダラ」とも云われる。これより得た肝油は従来あまり用途がなかつたので採油されていなかったが、近年ときどき採油せられるようになった。著者は原産地より直接試料油を入手することができたので、その性状成分を検索した。

今回の報告はとりあえず不ケン化物の方をさきにする。この不ケン化物の試料少量のため十分検索ができなかつたので、引き続き研究を行い、本論は後日に譲り、ここでは予報として、その概略を報告する。

この試料「トウジン」肝油の性状はつぎのごとくである
酸価 5.6, ケン化価 136.5, ヨウ素価 (Wijs) 120.6,
屈折率 (n_D^{20}) 1.4716, 不ケン化物約 18.1%

不ケン化物は橙色液体にして、これは常法(アルコール性水酸化カリウム液)によつて試油をケン化し、エーテル抽出によつて得たものである。不ケン化物の性状はつぎのごとくである。

アセチル価 129.0, ヨウ素価 (Wijs) 97.8,

またセッケン溶液より分離した混合脂肪酸の性状はつぎのごとくであつた。

中和価 172.5, ヨウ素価 (Wijs) 80.4

不ケン化物 144.2 g をとり、6.5 mmHg で減圧蒸留を行つたところ、160°~218°C の範囲で、全量の 92% 以上を留出した。その結果は 表—1 の通りである。

表—1

留 分	留 出 温 度 (°C/6.5 mmHg)	収 量 (g)	アセチ ル価	ヨウ素価 (Wijs)
(1)	~180	18.05	165.9	62.5
(2)	180~200	21.60	158.3	74.8
(3)	200~210	30.30	156.2	89.8
(4)	210	43.50	154.8	108.3
(5)	210~218	18.45	151.3	150.1
(6)	218~	1.00	—	92.4
残留物 (差)		11.30 (差)		

* 近畿大学理工学部 (大阪市布施市)
Faculty of Science and Engineering, Kinki
University

以上において、留分(2),(3),(4)よりは石油エーテル溶液より、臭化法によつて、四臭化物を沈殿する。

留分(5)よりはエーテル溶液を氷冷、臭化法試験によつて著量の多臭化物を沈殿する。

別に不ケン化物を採取し、これをアセチル化したアセチル化物 27.5 g を 5 mmHg で減圧蒸留を行い 160°~215°C の留分 23.5 g を得た。このものの性状はつぎのごとくである。

アセチル価 157.4, ヨウ素価 (Wijs) 89.4,
分子量 (ラスト氏法) 312

分子量測定のアセチル法は少量の許容誤差がある故、実際の分子量はこの値の前後と見てよい。一価のアルコールと仮定すれば C₂₂ 前後に当る計算になる。

以上の不ケン化物を約 20 g とり、エーテル溶液を氷冷のもとに臭素化したところ多臭化物の沈殿を得た。その収量 0.6 g であつた。この沈殿をろ過してベンゾールで処理し、ベンゾール不溶性多臭化物を 0.08 g 得た、この多臭化物をカリウス氏法で、臭素含有量を分析したところ Br% 72.6 となつた。この多臭化物は 178°~179°C で黒変分解して真の融点を示さない、よつてこのアルコールを高度不飽和アルコールと認めた。

また以上においてベンゾール可溶性臭化物は 0.51 g であつた。これよりカリウス氏法で臭素含有量を分析し Br 62.1 % を得た。この臭化物は 173°C で黒変融解する。よつて六臭化物と認める。ただし少量の不純物を混在している。

エーテル可溶性臭化物は、エーテル中の過剰の臭素をチオ硫酸ナトリウムにて除去し、水洗ののちエーテルを蒸留し去り、残存する臭化物を石油エーテルにて処理し石油エーテル不溶性四臭化物 0.35 g を得た。このものの臭素含有量(カリウス氏法)は 59.7% で、176°C で融解し、ついで黒変した。よつて融点は 176°C と考えるが少量の不純物たとえば多臭化物等が混入してきているものと思われる。

以上の結果より、この試料「トウジン」油中には不ケン化成分中に高度不飽和アルコール、および F₃, F₂ 列不飽和アルコールが現存するものと認められる。

このほか飽和アルコールは固体アルコールの存在によりまたオレイン列不飽和アルコールの存在もあるべきで

あるが、これについての検索は他日に譲る。

(昭和29年10月11日受理)

ブタ肝臓脂質中のエイコサテトラエン酸 の分離とその構造決定

下 岡 勉*・外 山 修 之*

Separation and Structure Determination of Eicosatetraenoic Acid in Swine Liver Lipid

Tsutomu Shimo-oka, Yoshiyuki Toyama

著者は前報¹⁾において、ウシ肝臓脂質から分離したエイコサテトラエン酸の構造を研究した結果、この酸は魚油中のエイコサテトラエン酸と同じく4,8,12,16-エイコサテトラエン酸であることを知った。このことはウシ副腎脂質中のエイコサテトラエン酸が5,8,11,14-エイコサテトラエン酸であるという従来の発表²⁾と対照してはなはだ注目すべき事実と思われるから、著者は今回さらにブタ肝臓脂質からエイコサテトラエン酸を分離してその構造をしらべた。今回分離したエイコサテトラエン酸は分光分析の結果、若干のペンタエン酸および共ヤク酸などを夾雑していたが、そのエチルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリウムで酸化し酸化生成物を検索した結果、カルボキシル基側の原子団および中間原子団から主としてコハク酸を、メチル基側の原子団から主として酪酸を生ずることを確認した。したがつてもとのエイコサテトラエン酸は4,8,12,16-エイコサテトラエン酸であると認められた。ブタ肝臓脂質中のエイコサテトラエン酸が全然異性体を含まないと断言することはできないが、たとえ含むとしてもエイコサテトラエン酸の主体はウシ肝臓脂質中のものと同じく4,8,12,16-エイコサテトラエン酸である。これらの事実からみるとウシ副腎脂質中のエイコサテトラエン酸に与えられた構造式(5,8,11,14-エイコサテトラエン酸)はまったく疑問と言わざるを得ない。

実 験

1. ブタ肝臓から粗エイコサテトラエン酸の分離

昭和29年1~2月に名古屋市内の屠殺場から購入した新鮮なブタ肝臓 17.6 kg を細断して鍋で煮て、ある程度水分を蒸発し、つぎに乾燥器に入れて 80°C 付近で乾

燥した。乾燥物 5.5 kg を粉碎してエーテルで抽出し脂質 780 g を得た。これを酒精カリ液(濃度 15%)でケン化し、ケン化生成物に希塩酸を加えて酸性としエーテル抽出によつて抽出物 510 g を得た。この抽出物にアセトン 5 l を加えて一旦還流加熱したのち、室温約 10°C に放冷して生じた析出物 11.5 g をロ別し、ロ液はさらに氷冷して生じた析出物 70 g をロ別し、そのロ液には水酸化リチウム溶液(濃度約 13%) 500 cc を加えて中和し、一旦還流加熱したのち、約 -5°C に冷却して生じた不溶性リチウムセッケン(脂肪酸として 161 g)をロ別した。最後のロ液はアセトンを留去し残留物に希塩酸を加えてリチウムセッケンを分解し、固体を交えた油状物質をエーテルで捕集した。この油状物質はふたたびケン化してから不ケン化物 45 g と脂肪酸(高度不飽和酸濃縮部) 204 g とに分けた。この脂肪酸は中和価 194.3, ヨウ素価 236.6 で、これをメチルエステルにして分留し 200~205°C/約 1 mmHg の留分を捕集し、その脂肪酸(中和価 181.7, ヨウ素価 308.8)をアセトン溶液でナトリウム塩として分別沈殿した。その結果を示すと表-1 の通りである。

表-1 の最後に得た第2沈殿部の脂肪酸(A)は中和価 183.8 で、中和価, ヨウ素価ともにエイコサテトラエン酸の計算値(中和価 184.3, ヨウ素価 333.5)に近い。また d_4^{20} 0.9264, n_D^{20} 1.4915, 分子屈折 95.27 ($C_{20}H_{32}O_2F_4$ の計算値 94.23)。そのエーテル不溶性臭化物(収量 103%)は臭素含量 67.05% ($C_{20}H_{32}O_2Br_8$ の計算値 67.74%)で 240°C 付近で黒変分解した。またその水素加成物をエタノールから再結晶すると融点 75°C, 中和価 178.3 のアラキジン酸(中和価計算値 179.5)を得た。脂肪酸(A)およびこれを 21% KOH-グリコール, 180°C, 15 分の条件のもとにアルカリ異性化した生成物の紫外外部吸収曲線を示すとそれぞれ図-1 および図-2 の通りである。また主な波長における比吸光係数を示すと表-2 の通りである。

* 名古屋大学工学部応用化学教室(名古屋市千種区不老町)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University