で、つぎのとおり訂正する。「単純な洗浄操作による母標準偏差の推定値 $\hat{\sigma}_w$ および汚染布のパラツキを除いた推定値 σ_s は、管理図 (図-1, 図-2) において $n=5$ であるから*

汚染布のロット内のパラツキの平均 $\hat{\sigma}_1=0.82$

蒸留水洗浄の " $\hat{\sigma}_2=2.46$

セッケン洗浄の " $\hat{\sigma}_3=2.88$

$$\hat{\sigma}_w = \frac{\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2}{2} = 2.67 \text{ として}$$

$\sigma_w^2 = \sigma_s^2 + \sigma_1^2$ したがって $\sigma_s^2 = (2.67)^2 - (0.82)^2$ より $\sigma_s \div 2.54$

と推定される」

なおこれら具体的な問題とは別に、実験計画法に基づ

* 図-1の $\bar{x}$ 管理限界 $UCL=31.6$, $UCL=29.4$ に訂正する。

く報文記載の形式について、限られた紙数で十分解析し尽されていない報文の内容をさらに詳しく検討する必要上、模型の構造を明らかにするための記載をなるべく詳細に書き加えるべきことをとくに要望された。油脂化学に関係した諸研究において、実験計画法をとり入れた成果が次第に増加しつつある現況に鑑み、この示唆はまことに当を得たものであり、とくに実験化学の立場から半ば機械的に推計学をとり入れる場合、往々自己の目指す結論を追うに急な余り、実験計画の基本的諸条件の記載を省略し勝な弊を改める上には正に頂門の一針とも云うべきものであつた。

終りに拙稿の詳細を検討された上、率直な所見を寄せられた小林氏の御厚意に感謝の意を表する。

(昭和30年 1月31日受理)

サンマ油脂脂肪酸成分について (第1報)

主として固体脂肪酸およびオレイン酸列脂肪酸について

日 高 徹*・上 野 誠 一*

On the Composition of Skipper Oil. I.

Composition of Saturated and F₁ Unsaturated Fatty Acids.

Tohoru Hidaka and Sei-ichi Ueno

緒 言

サンマ (Skipper, Makrelenhechten) はサンマ科に属する大洋魚で、学名を *Cololabis saira* (Brevoort) という。本邦において秋多量に捕獲される。この魚油の性状に関しては、さきに辻本満丸氏¹⁾ がつぎのように報告されている。

比重 $d_4^{15} 0.9322$, 屈折率 $n_D^{20} 1.4760$, 酸価 14.5, ケン化価 184.7, ヨウ素価 139.8, 酸化酸 0.26%, 脂肪酸多臭化物 26.96%, 同臭素含有量 70.64%

また最近土屋靖彦氏²⁾ も報告されているが、その脂肪酸成分についてはいまだ報告されていない。著者らはその成分につき検索を行い得た結果のうち、今回はとくに固体脂肪酸およびオレイン酸列脂肪酸につき報告する。

実 験 の 部

I) 供試油性状

試料として用いた「サンマ」油は東海産で、工業原料として採取され、暗褐色液体、冬期は一部淡褐色固体を析出し、魚油臭はなだしく、その性状はつぎのよう

である。

比重 $d_4^{15} 0.9358$, 屈折率 $n_D^{20} 1.4736$, 酸価 24.6, ケン化価 183.6, ヨウ素価 (Wijs 法) 126.4, 酸化酸 0.76%, 脂肪酸多臭化物 26.44%, 同臭素含有量 (カリウス法) 67.46%, 不ケン化物 4.14%, 総脂肪酸 90.31%

供試油より常法で得た混合脂肪酸は淡褐色軟固体 (常温) である。これを鉛塩アルコール法により、固体酸と液体酸に分離した。各々の性状は表-1のようである。

表-1

	収量 (%)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	mp (°C)	n_D^{20}
混合脂肪酸	—	191.7	131.7	—	—
固 体 酸	22.5 (差)	214.2	25.9	47.2~ 47.9	—
液 体 酸	77.5	183.0	161.4	—	1.4745

II) 検索実験その 1

a) 固体酸メチルエステルの減圧分留:

供試油 300 g より常法により得た固体酸をメチルエステルとし、メチルエステル 52.2 g を 1 mmHg の減圧下で分留した結果は表-2のようである。

b) 各留分の検索

* 近畿大学理工学部 (大阪府布施市) Kinki University.

表-2

留番号	留温度 (°C)	収 (g)	量 (%)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	n_D^{20}
1	~140	1.3	2.5	215.9	6.1	1.4518
2	140~156	12.1	23.2	212.9	4.5	1.4537
3	156~162	12.3	23.5	—	9.8	1.4569
4	162~168	9.3	17.8	197.7	15.0	1.4602
5	168~178	2.8	5.0	188.9	27.4	1.4637
6	178~188	3.7	7.0	178.5	42.9	1.4669
7	188~198	3.5	6.7	170.0	59.7	1.4699
8	198~	4.3	8.3	166.6	67.1	1.4730
残査	—	2.9	5.7	—	—	—

留分(1): ケン化分解し白色固体脂肪酸 0.8 g (中和価 225.4, mp 43.6°~45.0°C) を得た。これを 90% メタノールより再結晶した結果は表-3 のようである。

表-3

再結晶 番号	収量 (g)	中和価	mp (°C)
1A	0.25	222.9	56.0~56.6
1B	0.40	224.2	53.2~55.1
1C	0.08	226.9	52.3~54.4

すなわち留分(1) はパルミチン酸を主とし、さらに低級酸を含むものと考えられるが、量が少ないため分離し得なかつた。

留分(2), (3): 各々脂肪酸にもどし、90% メタノールより再結晶した結果は表-4 のようである。

表-4

留番号	再結晶 番号	収量 (g)	中和価	mp (°C)
(2)		11.8	224.9	49.0~50.0
	2A	4.3	223.3	56.5~58.1
	2A'	—	219.8	61.6~62.3
	2B	3.1	227.4	48.5~50.8
	2C	1.4	227.5	48.0~51.1
	2D	0.6	228.2	46.9~49.1
(3)		11.6	221.7	50.6~52.9
	3A	7.9	220.8	54.9~56.9
	3A'	0.5	219.7	61.9~62.3
	3B	0.7	222.8	53.0~54.3
	3C	2.3	227.7	42.9~43.5

2A および 3A をさらにメタノールより再結晶を繰返して、2A', 3A' の無色鱗片状結晶を得た。これを純パルミチン酸 (当研究室製, mp 61.2°~61.7°C) と混融試験を行つたが融点降下せず、パルミチン酸であることを確認した。

留分(4)~(8): 同様脂肪酸とし、再結晶した結果は表-5 のようである。

4A, 5A を再結晶を繰返して、4A', 5A' の無色鱗片

表-5

留番号	再結晶 番号	収量 (g)	中和価	mp (°C)
(4)		8.7	214.1	52.2~53.5
	4A	1.7	199.2	55.9~56.5
	4A'	—	—	67.3~67.8
	4B	2.7	210.5	53.5~54.3
	4C	3.6	213.0	46.5~47.1
(5)		2.5	199.0	46.5~47.1
	5A	1.2	198.1	54.1~55.7
	5A'	—	—	68.8~69.3
	5B	0.8	202.3	47.8~48.1
(6)		3.0	186.9	45.8~46.6
	6A	1.0	191.2	54.1~55.7
	6B	1.35	184.2	53.4~55.1
(7)		3.5	177.6	34.0~37.4
	7A'	—	—	73.7~76.8
(8)		3.2	—	31.2~35.4
	8A'	—	—	77.3~77.6

状結晶を得た。これは純ステアリン酸 (mp 68.8°~69.3°C) と混融試験を行つたが融点降下せず、ステアリン酸を確認した。すなわち留分(4) はステアリン酸とパルミチン酸の混合物、留分(5) は主としてステアリン酸よりなると考えられる。留分(6) はステアリン酸とアラキジン酸の混合物、留分(7), (8) はアラキジン酸およびそれ以上の高級酸が存在すると考えられたが、単離確認はできなかつた。

これら高級飽和酸を検索し、併せて液体酸とくにオレイン酸列酸を検索するため、さらに多量の供試油につき検討した。

III) 検索実験その 2

a) 混合脂肪酸メチルエステル減圧留分:

供試油 1500 g より混合脂肪酸 (不ケン化物を含む) を分取し、常法によりメチルエステルとなし、メチルエ

表-6

留番号	留温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1	~145	51.3	220.7	43.8	1.4472
2	145~152	77.1	209.3	56.6	1.4488
3	152~160	136.6	203.2	69.2	1.4500
4	160~167	158.2	198.5	95.5	1.4520
5	167~175	184.6	189.6	116.1	1.4564
6	175~182	147.7	182.1	135.5	1.4614
7	182~190	87.4	174.8	147.9	1.4653
8	190~197	88.0	173.6	160.9	1.4653
9	197~205	87.1	165.3	179.1	1.4684
10	205~	57.8	154.6	180.5	1.4705
残留物	—	205.2(差)	—	—	—

ステル 1281 g を 4 回に分け, 1 mmHg の減圧下で分留を行つた結果を総合すると表-6 のようになる。

b) 各留分の検索:

留分 (1) は淡黄色の液体で, この 49.1 g を 12 mm Hg 減圧下で分留した結果は表-7 のようである。

表-7

留出番号	留出温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)
1	~130	3.2	240.0	25.5
2	130~165	11.4	224.2	29.6
3	165~185	16.5	220.5	32.6

常法により, 各留分より不ケン化物を除去して得た混合脂肪酸を, 固体酸と液体酸とに分離した結果は表-8 に示すようである。

表-8

留分番号	固 体 酸			液 体 酸			
	収量 (g)	中和価	mp (°C)	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1	1.3	233.6	30.1~35.2	0.9	277.2	43.2	1.4408
2	7.0	230.6	35.3~38.9	2.2	219.5	61.3	1.4455
3	8.7	224.5	36.2~39.0	3.6	214.4	62.2	1.4464

固体酸はパルミチン酸を主とし, 一部低級酸を含有するものと考えられる。これを再結晶法によつて単離しようとしたが, 試料微量でできなかった。また低級酸 (恐らくミリスチン酸) は存在すると思われるもごく微量であろう。液体酸は一部分解生成物または低級飽和酸が混入していると考えられるが, 試料少ないため検索しなかった。

留分 (2), (3) 201.5 g と前残留物を合一し, 分留した結果は表-9 のようである。圧力は測定不確実であつたが約 20 mmHg である。

表-9

留分番号	留出温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1	197~200	4.7	230.8	35.5	1.4431
2	200~210	49.1	218.0	37.6	1.4446
3	210~215	79.9	215.8	42.8	1.4465
4	215~220	18.9	214.8	46.9	1.4467
5	220~230	30.9	209.0	61.2	1.4493
6	230~240	11.3	196.0	78.2	1.4530
7	240~	10.5	186.5	84.4	1.4578
残留物	—	14.2	—	—	—

この留分は C_{16} 酸を主とし, C_{18} 酸を混合したものと考えられる。主留分 (2, 3, 4) を合一し, 不ケン化物を除去した後, 混合脂肪酸 99.1 g を鉛塩アルコール法で分離, 固体酸 78.3 g (差) (中和価 219.6, mp 40.3~42.0 °C) と液体酸 20.8 g (中和価 214.0, ヨウ素価 96.6) を

得た。固体酸は主としてパルミチン酸である。液体酸は一部 11.1 g をとり, 常法により臭素化を行い, エーテル不溶性多臭化物 0.1 g (224~226 °C で黒変す) と石油エーテル不溶性臭化物 0.8 g (161 °C で黒変, 融点不明瞭) を得た。また石油エーテル可溶性臭化物を常法により脱臭素を行い, 淡黄色液体 (中和価 218.2, ヨウ素価 97.2, n_D^{20} 1.4708) を得た。オレイン酸列 C_{18} 酸と思われる。また液体酸 7.9 g をハズラ氏酸化を行つた。水可溶性オキシ酸として微量の褐色沈殿を得た。また水不溶性オキシ酸をエーテル抽出し, 残渣より得た白色結晶 (mp 124~126 °C) を 30% アルコールより再結晶し, mp 129~131 °C, 中和価 173.5 の結晶を得たがいずれも微量のため, 何であるか確認し得なかつた。エーテル可溶性オキシ酸 4.4 g より mp 110~112 °C の白色結晶を得た。これを 99% アルコールより再結晶を繰返し, mp 123.0~123.1 °C, 中和価 191.8 の結晶を得た。これより液体酸はオレイン酸列 C_{18} 酸, 恐らくゾーマリン酸を主とするものと考えられる。

留分 (4), (5), (6) を合一し, 424 g を 7 mmHg の減圧下で分留を行つた結果は表-10 のようである。

表-10

留出番号	留出温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1	170~178	64	214.5	72.5	1.4516
2	178~183	96	212.6	84.7	1.4539
3	183~189	55	203.5	105.9	1.4564
4	189~195	64	201.0	110.0	1.4593
5	195~199	41	198.3	139.5	1.4608
6	199~206	17	192.5	154.3	1.4630
7	206~212	24	189.2	156.0	1.4645
8	212~217	21	183.9	161.2	1.4709
残留物	—	41	—(差)	—	—

各留分より不ケン化物を除去した後, 鉛塩アルコール法で分取した液体酸の性状は表-11 のようである。

表-11

留分番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1,2	32	199.7	108.2	1.4580
3	11	198.6	127.4	1.4631
4	13	195.4	132.1	1.4620
5	14	188.3	159.3	1.4655
6,7	12	185.9	177.1	1.4641
8	10	178.4	188.2	1.4740

この液体酸は主として C_{18} 酸である。(3, 4) を合し臭素化を行い, エーテル不溶性臭化物 4.7 g (227~233 °C で黒変, 臭素含有率 62.4%) と石油エーテル不溶性臭化物 4.0 g を得た。また石油エーテル可溶性臭化物 15 g を常法により脱臭素を行い, 淡黄色脱臭素物 7.5 g

を得た。中和価 199.2, ヨウ素価 91.5, n_D^{20} 1.4589 である。これをエライジン化しエライジン化物をアルコールより再結晶を行い, mp 40.5°~41.4°C の鱗片状結晶を得た。これはエライジン酸 (mp 42.8°~43.5°C) と混融試験を行うも融点降下せず, エライジン酸であることを認めた。

すなわちこの液体酸はオクタデセン酸 (オレイン酸) を主とすると考えられる。

各留分より鉛塩アルコール法で分取した固体酸は中和価 217.8~200.8, ヨウ素価 51.6~84.5 で液体酸を含有する。ゆえに (4~8) の固体酸を合し, 40.3 g を鉛塩としエーテルで処理してエーテル可溶性鉛塩より液体酸を分取した。中和価 182.8, ヨウ素価 90.8 の橙色液体である。この 8 g を臭素化を行い, エーテル不溶性多臭化物 4 g (222°~231°C で黒変) および石油エーテル不溶性臭化物 1 g を分取した。また石油エーテル可溶性臭化物 12 g を常法により脱臭素を行い, 中和価 184.1, ヨウ素価 86.8 の淡黄色液体酸を得た。これをエライジン化を行い, アルコールより再結晶を繰返して, mp 41.9°~42.3°C の白色鱗片状結晶を得た。これはエライジン酸と混融試験を行う時, mp 32.4°~33.8°C と明らかに降下して, エライジン酸ではない。これより鉛塩エーテル可溶性液体酸は C_{20} および C_{18} 酸の混合物と考えられる。

すなわちこの留分液体酸中オレイン酸列酸は C_{18} 酸を主とし, C_{20} 酸をも含むものと考えられる。

留分 (7~8) を合一し, 140.7 g を 5 mmHg で分留した結果は表-12 のとおりである。

表-12

留分番号	留出温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)
1	~185	7.7	193.5	154.9
2	185~195	9.9	184.3	156.8
3	195~200	40.6	179.1	163.8
4	200~210	45.0	163.4	164.2
5	210~220	17.9	164.1	165.4

各留分より不ケン化物を除去した後, 鉛塩とし, アルコール, エーテル不溶性鉛塩, アルコール不溶性, エーテル可溶性鉛塩, エーテル不溶性鉛塩の 3 部に分離して検索した。

エーテル, アルコール可溶性鉛塩よりの固体酸の性状は表-13 のとおりである。

表-13

留分番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	mp (°C)
1	1.1	202.6	—	38.7~41.4
2+3	6.5	188.5	46.3	42.0~50.3
4+5	9.2	174.1	52.1	45.9~49.4

(2+3) を 80% アルコールに溶解, 析出した白色塊状固体酸 1.1 g (中和価 185.6, mp 59.5°~61.4°C) をメタノールより再結晶を繰返し, 中和価 180.3, mp 63.0°~63.5°C の結晶を得た。融点低いが恐らくアラキジン酸が存在すると考えられる。また (4+5) を同様処理し得た中和価 174.1, mp 50.5°~56.1°C の白色結晶 2 g をメタノールより再結晶を繰返して, 中和価 166.0, mp 67.8°~69.1°C の結晶を得た。試料少なく単離し得なかつたが, ベヘニン酸も存在すると考えられるが, いずれも微量である。

アルコール可溶性およびアルコール不溶性エーテル可溶鉛塩より得た液体酸, (A) および (B) の性状は表-14 のとおりである。

表-14

	留分番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
(A)	1	7.0	175.5	163.1	1.4685
	2+3	28.5	162.1	184.2	1.4672
	4+5	12.1	157.4	192.7	1.4665
(B)	1	1.0	189.2	—	—
	2+3	13.1	184.9	98.7	1.4665
	4+5	36.9	181.1	105.4	1.4681

(A) は C_{20} ~ C_{22} 酸の混合物と考えられる。(4+5) 7.1 g をナトリウム塩アセトン法で分離したところ, 高度不飽和酸 2.8 g (中和価 134.9, ヨウ素価 238.1) および低度不飽和酸 4.3 g (中和価 170.1, ヨウ素価 162.4) を得た。高度不飽和酸として高級脂肪酸, 恐らく C_{28} のような高分子酸が存在し, 低度不飽和酸は C_{20} ~ C_{22} 酸の混合物と考えられる。

(B, 2+3) を常法により臭素化を行い, エーテル不溶性臭化物 3.5 g (180°~192°C にて黒変) および石油エーテル不溶性臭化物 1.0 g (mp 95°~113°C) を得た。また石油エーテル可溶性臭化物 12.5 g を常法により脱臭素を行い, 淡黄色液体 6.5 g (中和価 178.1, ヨウ素価 32.5) を得た。これをエライジン化し, アルコールより再結晶色を行い, mp 57.0°~59.2°C の結晶を得た。また (B, 4+5) を同様臭素化を行い, エーテル不溶性多臭化物 4.0 g (191°~200°C で黒変, 臭素含有率 68.6%), 石油エーテル不溶性臭化物 1.0 g を得た。また石油エーテル可溶性二臭化物 14.5 g を脱臭素し, 淡黄色液体 7 g (中和価 176.2, ヨウ素価 80.5) を得た。すなわちこの留分はオレイン酸列不飽和酸として, C_{20} 酸が主であると考えられる。しかし鯨油等に存在するガドレイン酸は, mp 24°C, エライジン化物 mp 53°~54°C であるが本酸は 5°C で半透明液体であるゆえに, あるいは, ガドレイン酸の異性体であろうと考えられるも, 確認はできなかった。

留分 (8+9) を合一し, 137 g を 3 mmHg で分留し

た結果は表-15のとおりである。

表-15

分留 番号	留出温度 (°C)	収量 (g)	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
1	~200	10.0	169.6	168.8	1.4632
2	200~209	40.5	162.9	167.3	1.4632
3	209~215	50.7	158.0	160.5	1.4621
4	215~218	18.9	153.4	143.8	1.4640
残留物	—	16.5	(差)—	—	—

各留分より不ケン化物を除去した後、アルコールおよびエーテル不溶性鉛塩より得た固体酸の性状は表-16のとおりである。

表-16

留分番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	mp (°C)
1	1.8	167.7	79.7	25.3~27.1
2	20.2	164.3	81.1	23.2~24.3
3	19.7	161.0	83.6	24.0~25.9
4	6.0	163.2	75.4	19.5~21.5

これら固体酸は飽和 C_{22} , C_{24} 酸の外、ヨウ素価高いことより、オレイン酸列の C_{22} , C_{24} 酸が含まれると考えられる。これをメタノールで分別結晶した結果は表-17のとおりである。

表-17

留分 番号	分別結 晶番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	mp (°C)
2	2A	1.1	157.7	—	46.8~50.8
	2B	0.9	158.9	68.0	33.1~35.2
	母液	16.7	—	—	—
3	3A	0.2	157.6	—	65.0~67.1
	3B	0.6	156.4	68.5	35.1~36.2
	3C	1.1	151.6	76.4	29.1~30.8
	母液	12.0	—	—	—
4	4A	0.4	159.4	—	65.7~68.1
	4B	0.2	—	—	65.7~68.0
	母液	4.0	—	—	—

3A をさらにメタノールで再結晶を行い、mp 70.8°~71.3°C の鱗片状結晶を得た。また 4A を再結晶を行い、中和価 153.5, mp 72.0°~73.4°C の結晶を得た。単離確認はできなかつたが、 C_{24} 飽和酸が存在するものと考えられる。また 2B および 3B を合し、過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、石油エーテルで飽和酸を除去した後、再結晶を行い、ジオキシ酸 0.5 g を得た。中和価 137.6, mp 128°~129°C, である。また 3C をエライジン化し、再結晶後、mp 68.8°~70.1°C 白色結晶を得た。オレイン酸列 C_{24} 酸が存在するものと考えられるも、辻本氏は鯨油酸エライジン化物 63°C とするゆえ、これが鯨油酸またはその異性体であるかは確認できなかつた。

また二、三の母液は放冷すると美しい針状結晶を析出したが分取し得なかつた。ゆえにこれら母液を、石油エーテル溶液に変へ臭素化を行い、少量の石油エーテル不溶性臭化物を除去した後、二臭化物を脱臭素し、各々脱臭素物 6.5 g (中和価 174.1, ヨウ素価 80.4, mp 19.5°~22.1°C) および 9.3 g (中和価 166.8, ヨウ素価 83.7, mp 20.1°~22.4°C) のものを得た。これを 95% アルコールより氷冷再結晶を行い、1 g (中和価 171.1, ヨウ素価 76.2, mp 26.1°~27.5°C) および 1.2 g (中和価 166.1, ヨウ素価 77.3, mp 25.3°~26.5°C) の白色結晶を得た。前者をメタノールよりさらに 3 回再結晶を行い、中和価 166.7, ヨウ素価 75.1, mp 29.1°~30.0°C の結晶を得た。これをエライジン化し、mp 56.0°~57.3°C の結晶を得た。また後者を過マンガン酸カリウム酸化を行い、石油エーテルで洗淨、飽和酸を除去した後得られたオキシ酸 0.5 g をアルコールより再結晶を行い、中和価 148.0, mp 124°~126°C の結晶を得た。これよりオレイン酸列 C_{22} 酸が存在するものと考えられる。

またアルコール可溶性およびアルコール不溶性鉛塩より得られた液体酸(A)および(B)およびこれをナトリウム塩アセトン法で分離した結果は表-18のようである。

表-18

	留分番号	収量 (g)	中和価	ヨウ素価 (Wijs)	屈折率 (n_D^{20})
(A)	1	1.5	—	—	1.4785
	2	5.9	150.7	221.3	1.4953
	3	9.6	144.1	242.5	—
	{高度不飽和酸	4.1	134.5	251.9	1.5043
	{低度不飽和酸	4.1	154.2	184.1	1.4952
	4	4.0	140.4	225.9	—
	{高度不飽和酸 {低度不飽和酸	2.5 1.0	134.7 —	254.1 —	1.5026 1.4815
(B)	1	2.3	178.1	161.3	—
	2	7.3	162.9	—	1.4953
	3	6.5	163.2	193.6	1.4851
	4	8.0	166.3	141.2	1.4808

これらの定数より考えるに、(B)は主として C_{22} 酸、(A)は C_{24} 酸以上の高級酸が含まれているものと思われる。とくに (A-4) の高度不飽和酸を臭素化し、ベンゾール不溶性多臭化物(融点を示さず、123°~143°C で黒変し、臭素含有量 60.03%) を得た。これは著者の一人上野が鯨油中に報告した F_4C_{28} 酸(理論値、中和価 134.7, ヨウ素価 243.4, 臭素含有率 60.55%) に良く近似する。ゆえに高級の高度不飽和酸、とくに F_4C_{28} 酸が存在するものと考えられる。またエーテル可溶性、石油エーテル不溶性臭化物の存在より F_2 酸列酸も存在するのではないかと思われるも、これらに関してはなお検討の後報告する。

結 論

- 1) サンマ油脂脂肪酸成分中とくに飽和脂肪酸およびオレイン酸脂肪酸につき検索した。
- 2) 固体脂肪酸は 22.5% 存在し、そのうちパルミチン酸の量が最も多く 60% 以上存在し、ついでステアリン酸の量多く、他に C_{20} , C_{22} , C_{24} 酸および C_{14} 酸が存在すると考えられるも微量である。
- 3) 不飽和脂肪酸は F_1 酸列酸が大半をしめ、 F_1 酸列

酸としては、 C_{18} , C_{20} 酸が多く、他に C_{16} 酸, C_{22} 酸および微量の C_{24} 酸が存在すると考えられる。

- 4) 高度不飽和酸としては高級酸が多い。

この研究に堅田慶治君の助力を得たことを深謝する。
(昭和30年5月23日受理)

文 献

- 1) 辻本満丸 工試, **6**, 17~31 (1911)
- 2) 土屋靖彦, 菊地武, Tohoku J. Agr. Research **2**, 49~52 (1952)

尿素付加物生成による脂肪酸の分離に関する研究 (第3報)

尿素付加脂肪酸の交換反応について

桜 井 光*

Studies on the Separation of Fatty Acids by Formation of Urea Complex. III.
On the Interchange Reaction of Fatty Acid in Urea Complex.

Hiroshi Sakurai

直鎖脂肪属化合物の尿素付加体の構造は A.E. Smith の X 線的研究¹⁾ によれば、尿素分子間が水素結合をして炭化水素分子の周囲に螺旋状をなし、さらに W.J. Zimmerschied による生成熱の測定²⁾ 結果より両端の炭素が尿素的螺旋構造外にあることが想像される。また脂肪酸の尿素付加はその不飽和度の相違によつて難易を示し、その生成難易は付加物の安定度の影響が大きいものと考えられる。もし不飽和度の高い脂肪酸の付加体が不安定なものとするれば、付加体の構造上から飽和脂肪酸と交換するものではないかと考え、まず低濃度の尿素溶液で生成したりノール酸の尿素付加物をステアリン酸のベンゼン溶液とかきまぜ混合した結果、脂肪酸の交換が起る興味ある事実を認めた。また第1³⁾, 2報⁴⁾ において、不均一相反応による尿素付加物生成における尿素水溶液の尿素的飽和度の高いものほど付加物の分解温度が高くなり、また低温下の長時間放置によつて分解困難な付加物を生成し、いずれも付加物組成として脂肪酸に対する尿素量が増加することを認めた。したがつて付加体の構造においても生成条件によつて相違し、この交換反応にもその影響があるものと考え、種々の尿素溶液濃度により生成した付加物について、交換反応を観察して相違することを知り、さらに交換の機作を追究して付加物生成条件による種々の付加物の構造を考察した。

実 験 の 部

試料脂肪酸として使用したりノール酸はダイズ脂肪酸よりアセトンを溶媒とする結晶法によつて固体酸および

オレイン酸を除去後、尿素分離法によつて分離取得したもので、ステアリン酸はダイズ硬化脂肪酸より溶剤結晶法によつて取得したものである。またステアリン酸メチルはこのステアリン酸を硫酸を触媒として常法によつて取得した。これらの性状を示せば表-1 のようである。

表-1

種 類	ヨウ素価	中和価または酸価	屈折率 (n_D^{20})
リ ノ ー ル 酸	180.6	200.0	1.4702 ²⁰
ス テ ア リ ン 酸	0.8	196.8	1.4335 ⁷⁰
ステアリン酸メチル	0.6	1.4	1.4347 ⁴⁵

交換反応に使用したベンゼンはまずビドマー精留管を使用して蒸留し、脱水ボウ硝によつて脱水して後再蒸留を行った。

1. リノール酸の尿素付加体の生成

リノール酸の尿素付加物は二液相反応によつては生成困難であるため、メチルアルコールを使用して加温溶解後 25°C に冷却する不均一相反応によつて、冷却法として徐冷および急冷について付加物結晶を生成し、それぞれの結晶をろ過分離の後、約 5 倍量のベンゼンによつて 25°C においてかきまぜ洗浄を行い、真空デシケーター中で 10 時間減圧乾燥せしめ、そのままデシケーター中に放置し

表-2

種類	リノール酸 (g)	尿素 (g)	アルコール (cc)	冷却法	結 晶	
					(g)	尿素 : 脂肪酸
A	100	400	1200	徐冷	275.0	2.88 : 1
B	60	240	480	徐冷	203.9	3.03 : 1
C	60	240	480	急冷	192.5	4.35 : 1

* 大阪大学産業科学研究所 (堺市北花田町)
Institute of Scientific and Industrial Research,
Osaka University