留分番号	収 量 g (臭化物として)	ヨウ素価
(1)	3 32	57 5
(2)	7 90	63 3
(3)	8 30	76 2
(4)	15 49	84 0
(5)	13 92	88 6
(6)	9.28	90 5

石油エーテル不溶, エーテル可溶性臭化物 (II) の収量および融点を記す。

留分番号	収量 g	mp °C
(1)	0 07	115°C てタール状となる
(2)	0 18	108°C "
(3)	0.26	50 2°C "
(4)	1 12	常温でタール状
(5)	1 61	同 上
(6)	2.77	同 上

石油エーテル, エーテル不溶, 温ベンゼン可溶性臭化物 (III) の収量および融点はつぎのとおりである。

留分番号	収量 g	mp °C
(1)*	0.09	210°C 付近で黒変するも融解せず

(2)	0 13	180°C	"
(3)	0 11	180°C	"
(4)	0 20	130°C	で融解, タール状となる
(5)	0 63	常温で	半タール状
(6)	0 57	65°C	で融解タール状となる

* 留分 (1) は試料少量のためエーテル不溶性残分をヘンセン処理を行わずに測定した。

石油エーテル, エーテル, 温ベンゼン不溶性臭化物 (IV) の収量および融点はつぎのとおりである。

留分番号	収量 g	mp° C
(2)	0 05	215°C 付近で黒変するも融解せず
(3)	0 06	209°C "
(4)	0 13	200°C "
(5)	0 48	200°C "
(6)	0 60	200°C "

以上の実験から不飽和脂肪酸としてはオレイン酸系列酸, リノール酸系列酸, リノレン酸系列酸および高度不飽和酸を含有するものと認めた。

この実験には有井敏雄氏の助力をえた。
(昭和31年 9月27日受理)

トウジン肝油中の高度不飽和アルコールおよびトリエン, ジエン, モノエン, 飽和列高級アルコールの現存について (主として高度不飽和ならびにジエン, モノエン列不飽和アルコールについて)

上野 誠一*・松島 健児*

On the Occurrence of Highly Unsaturated and Trienoic, Dienoic, Monoenoic Unsaturated Alcohols in *Laemonema morosum* Liver Oil.

(On the Study of Highly Unsaturated and Dienoic, Monoenoic Unsaturated Alcohols)

Seiichi UENO and Kenji MATSUSHIMA

北海道噴火湾にて捕獲されるトウジン (*Laemonema morosum*, Matsubara) はヒケタラ科に属する深海魚で一名ウケクチタラともいわれる。この魚の肝油は, 魚油類のなかでも悪臭の強い部に属し, また従来は用途少なく採油されることも少なかったが, 近來ようやく採油されるに至った。著者 (上野) は直接産地を踏査し, 室蘭より試料を入手した。その量少量であつたので充分検索することはできなかったが, 性状, 成分に関し実験したところを報告する。予報¹⁾ としてすでに一部は本誌で報告した。

試料油の性状はつぎのとおりである。

比重 d_4^{15} 0.8815, 屈折率 n_D^{20} 1.4716, 酸価 5.6
ケン化価 136 5, ヨウ素価 (W_Is) 120 6,

不ケン化物 約 18 1%

不ケン化物は橙黄色の液体であり, 試油を常法によりアルコール性カセイカリ液でケン化し, 水溶液のエーテル抽出によつてえたものである。不ケン化物の性状はつぎのとおりである。

ヨウ素価 (W_Is) 97 8, アセチル価 161 0

残存セノケン溶液より分離した混合脂肪酸の性状はつぎのとおりである。

d_4^{15} 0.8909, n_D^{40} 1.4638,

ヨウ素価 118.1 (重合のためやや低い)

小森ら²⁾ も同種と思われる油について研究しオレイン系列 C₂₂ 不飽和アルコールを検出し, 11-docosen-1-ol として構造式を発表した。著者は不ケン化物中に上記の C₂₂ モノエン-アルコールと同一と思われるものの存在を

* 近畿大学理工学部 (大阪府布施市)

認めたか、この報告では全然別個のアルコールについてのみ報告する。

不ケン化物 144.2 g を 6.5 mmHg で減圧蒸留し、160～218°C の範囲で、全体の 92% 以上が留出した。(表-1)

表-1

留分	留 出 温 度 (°C/6.5 mmHg)	収量 (g)	アセチ ル 価	ヨウ素価 (W ₁ js)
(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
残留物および損失 (差)		11.30		

以上留分の (2), (3), (4) をアセチル化物としたものは、石油エーテル溶液より氷冷臭化法によつて四臭化以上の臭化物を沈殿した。留分 (5) のアセチル化物はエーテル溶液より氷冷臭化法によつて著量の多臭化物を沈殿した。これらのさらに進んだ分析は後述する。留分 (1), (2) のような比較的沸点の低い初留のものは C₁₆, C₁₈, C₂₀ などのアルコールの存在を思わせるかこれらの検索は後日に譲る。

別にえた不ケン化物をアセチル化し、その 27.5 g を 5 mmHg 減圧で蒸留を行い、160～215°C の留分 23.5 g をえた。その性状はつきのとおりであつた。

アセチル価 157.4 ヨウ素価(W₁js) 89.4

分子量 (ラスト法) 312

ラスト法による分子量の測定は少量の許容誤差がある。よつて実験の分子量はこの値の前後と見てよい。この試料が一価の脂肪族アルコールであるとすれば C₂₂ 前後と見てよい。

以上の不ケン化物を約 20 g 採り、エーテル溶液とし氷冷下にて、臭素添加を行つたところ多臭化物をえた。その量 0.6 g であつた。この沈殿をろ過し、沈殿をヘンセンで洗ひ、ヘンセン不溶性多臭化物 0.08 g をえた。このものは 178～179°C で黒変分解し、真の融点は示さない。これをカリウス氏法で臭素含有量を分析した結果は 72.6% であつた (計算値 C₂₂ テトラエン 66.8%, ペンタエン 71.7%, C₁₈ テトラエン 70.9%, ペンタエン 75.5%, C₂₂ ヘキサエン 75.3%, C₂₄ ヘキサエン 74.6%)。これらの結果からこのアルコールは高度不飽和アルコールであることを認めた。また以上の実験でベンセン可溶性臭化物は 0.51 g であつた。これをカリウス氏法で臭素を定量したところ 62.1% となり (計算値 C₂₂ トリエン 60%)、この臭化物は 173°C で黒変融解する。これらの事実から六臭化物であることを認めた。

エーテル可溶性の臭化物は残存する過剰の臭素をチオ硫酸ナトリウム液で洗つて除去し、水洗後エーテルを蒸

留し去り、残存する臭化物を石油エーテルで処理し、石油エーテル不溶性四臭化物 0.35 g をえた。このものの臭素含有量はカリウス氏法で 59.7% であつた。(計算値 C₂₀ シエン 51.9, C₂₂ シエン 50.4%)。このものは 176°C で融解し、ついで黒変した。臭素含有量が少し高く出ているのはトリエンが混在するものと認められ (臭化物の溶解性から)、シエンのものが多いと認めた。よつて融点は 176°C で不純物として多臭化物が混在するものと思われる。

不ケン化物中には飽和アルコールの多量が存在することを認めたかこれについては別に報告する。

また別に不ケン化物を製取しアセチル化し、アセチル化物 500 g を減圧蒸留に付し、沸点の高いスクアレノ (存在するとすれば) を温度差によつて除き、えた留出不ケン化物をエーテル溶液より氷冷臭化法により臭化物をつくり、これをろ過し、これをヘンセンにて洗ひ、残存沈殿と溶液とに分け、またエーテルに溶存する臭化物は蒸留ののち石油エーテルにて処理し、溶解物と不溶解物とに分けた。このときの処理において臭素の残存分はチオ硫酸ナトリウム溶液にて洗浄した。温度は低温に保つことに注意し、氷と塩の混合物にて冷却した。以上の処理の結果飽和とモノエン臭化物に相当するもの 385 g, シエン臭化物に相当するもの 15 g, トリエンまたはそれ以上の不飽和物に相当する臭化物 14 g をえた。

モノエンに相当する臭化物および飽和アルコールの混合物よりモノエン臭化物のみを単離して取り出すことはこの場合困難である。たとえば減圧蒸留法では残留する臭化物が幾分分解する。よつてこの混合物を常法によりエタノールと亜鉛末と塩酸で、湯浴上で還流冷却器を付して加熱して脱臭素して 300 g の脱臭素物をえた。このものより 200 g を取り 5.5 mmHg の減圧で蒸留した。

表-2

留分	留出温度 (°C)	収量 (g)	留分	留出温度 (°C)	収量 (g)
1	～148	20	4	173～183	34
2	148～163	30	5	183～193	23
3	163～173	35	6	193～203	21

差は残留分および損失であつて、これ以上は分留を止めた。この留分のヨウ素価 (W₁js) とアセチル価とは表-3 のとおりである。

表-3

留分	ヨウ素価	アセチ ル 価	留分	ヨウ素価	アセチ ル 価
1	39.3	156.2	4	63.5	145.3
2	49.5	150.4	5	64.3	144.8
3	61.9	149.5	6	71.1	143.7

留分 4, 5, 6 は留出温度とアセチル価より考えて、C₂₀ 以上ことに C₂₂～C₂₄ アルコールと考える (C₂₄ のアセチ

ル価 141.5)。炭素数の等しいものは沸点もおおむね等しいという一般的常識に基づいて、飽和、モノエン、アルコールは炭素数が大体等しいものか存在していることを想像できる。

飽和、モノエンアルコールの分離は、すこぶる困難で前記臭化物の分留法は不満足であり、また尿素付加物法を試みたか不十分と思われたため、分別は行わず、そのまま過マンガン酸カリウム酸化を行つた。これは飽和アルコールは二重結合がないため低級、中級酸に分裂することは、この時間ではないと考えたのであり、またあつても β -酸化が起ることは生理化学的常識であつて、本論文の結論を誤らすものでないと考えたからである。この酸化法を確かめるためセチルアルコールを用いて酸化実験したところ、エーテル抽出物は中和価 208 であつた。すなわち大体パルミチン酸に酸化せられている。エーテル不溶性のものについては試験しなかつたが、これは本文の主意とはあまり関係がない。この酸化法の考え方は新工夫であつて、その適否は後日再論したいと考えるか、ここでは結果のみを報告する。

以上の留分(4)、(5)、(6)はモノエン、飽和の高級アルコール混合物で、沸点から見て C_{20} 以上であり、高沸点部は C_{24} のものと判断される。この各留分はそれぞれ別々に過マンガン酸カリウム酸化を行つたのであるが、一々記載することは繁雑になるから手続きは一括して記載する。

過マンガン酸カリウム酸化法は(4)、(5)、(6)の各留分をそれぞれ 20 g すつ別々に秤量して、おのおのを 250 cc の純アセトンに溶解し、これに過マンガン酸カリウム細粉末 80 g を添加した。この処理は湯浴上にて還流冷却器を付して行つたものである。所要時間は 24 hr であつた。この際あらかじめエステルはケン化して置く方が良いが、このままでもこの記載のように判定できる成績を挙げている。思うにこの混合エステルは長時間の加熱で漸次生成するアルカリ性物によつてケン化されたものと想像する。以上のように 24 hr 加温の後一度加温を中止し反応を中絶してのち、ふたたび 7 hr 加温反応せしめた。反応終了後アセトンを蒸留除去し、水 500 cc を加えて過剰の過マンガン酸カリウムおよび二酸化マンガンを含む硫酸カスを通じて完全に溶解して硫酸マンガンに変えた。そののちこの液からエーテルにて可溶性物を抽出し、過半量のエーテルを蒸留し去つたのち 15% 炭酸ナトリウム溶液 200 cc を加えて酸性の酸化生成物を中和してセノケン液とした。このセノケン液をエーテル層と分離し、この分離液をさらに水酸化カリウム溶液で完全にケン化したのち、塩酸を加えて分解し、エーテルにて酸性の酸化生成物を分離した。酸性の酸化生成物および 15% 炭酸ナトリウム溶液で中和(ケン化)したときエーテル層に残つた中性の酸化生成物の量はつきのと

おりてある。

留分	酸性酸化生成物(g)	中性酸化生成物(g)
4	12.7	2.0
5	17.5	2.4
6	18.4	1.5

酸性の酸化生成物は石油エーテル(沸点 50°C 以下)を加えて一夜冷所に放置して可溶部と不溶部とに分けた。その結果はつきのとおりである。

留分	石油エーテル 不溶分(g)	石油エーテル 可溶分(g)
4	4.3	8.4
5	7.0	10.5
6	7.8	10.6

石油エーテル可溶分の分析。各留分について中和価を測定した。

留分(4) 314.0, (5) 280.5, (6) 328.2

留分(5)を 5.5 mmHg で減圧蒸留を行い 2 つの留分に分別した。その各留分の中和価は (5)a, 334.0, (5)b 253.0

以上の結果から留分(4)はカプリン酸(中和価 325.9)に近似し、留分(5)は (5a) かカプリン酸, (5b) かミリスチン酸(中和価 245.8)に近接している。よつてもとのモノエン不飽和アルコールには C_{10} 基の現存が予想される。これは将来さらに確認実験を行う考えてある。

石油エーテル不溶分の分析。各留分を熱ヘンセンに溶解し、溶液を冷却して析出物を採取した。この析出物を 50% エタノールより再結晶してえた結晶について中和価および融点を測定した結果はつきのとおりである。

留分(4) 中和価 488.8, mp $89\sim 96^{\circ}\text{C}$, 留分(5) 中和価 455.6, mp $82\sim 87^{\circ}\text{C}$, 留分(6) 中和価 464.6, mp $92\sim 98^{\circ}\text{C}$ この結果から留分(4)は $C_{12}H_{22}O_4$ 酸(中和価 487.5, mp $127.8\sim 128^{\circ}\text{C}$)、留分(5)は $C_{13}H_{24}O_4$ 酸(中和価 459.6, mp $113\sim 113.2^{\circ}\text{C}$)で留分(6)は同じく $C_{13}H_{24}O_4$ 酸が主要成分であると考えられる。

この事実からモノエン系列不飽和アルコールは $C_{20}\sim C_{24}$ が主体で、その原子団中には C_{10} , C_{12} , C_{13} , C_{14} が存在することか考えられる。 C_{11} は存在することは予想されるか、これは後日の検索に譲る。

シエン、トリエン、テトラエン不飽和アルコールについて、シエン、トリエン、テトラエンの臭化物を、それぞれ脱臭素法によつてもとのアルコールに戻した。トリエン、テトラエンの脱臭素には、トリエンは 2 g, テトラエンは 6.9 g の臭化物をそれぞれ脱臭素法を行つたか、この脱臭素は困難で、実験に供しうる収量はえなかつた。シエン臭化物は粘靱性の半固体で、約 10 g を試料とした。永く保存(半年)したためエーテルに難溶性になつていた。これを氷酢酸と亜鉛末を用いて加温して脱臭素を行つた。黄色液状物の浮遊物をえて完全脱臭素を行い

えた。こうしてえたシエン高級アルコール 4.5 g を採り、ラネーニノケル (川上八十太氏製) を触媒とし、エタノールを溶媒として、常温において常圧しんとう式によって水素添加を行い、4.4 g の還元物をえた。mp 58.6~61.0°C, ヨウ素価 (Wij's) 6.4 であつた。これをエタノールより再結晶を行い mp 66.5~67.2°C, ヨウ素価 (Wij's) 1.8 の結晶をえた。このもの 2.6 g を取り減圧 10 mmHg で分別蒸留してつきの留分をえた。

留分	留出温度(°C)	留分重量(g)	mp °C
1	~175	0.3	59.5~61.0
2	~190	0.7	62.5~64.5
3	~200	0.6	66.5~67.5
残留分		0.5	

この留分の留出温度と融点から少なくとも C_{18} 以上のアルコールの存在を認めた。この各留分を氷酢酸を溶媒としてクロム酸酸化を行い (湯浴上にて還流冷却器を付して 2 hr 加熱), 脂肪酸に変化し, 中和価と融点とを測定した。

留分	mp °C	中和価	留分	mp °C	中和価
1	64.0~65.2	168.8	3	65.2~68.0	131.2
2	64.5~67.2	152.5	残留分	64.2~68.5	—

各留分を希塩酸でさらによく洗浄し, 水洗したのちの脂肪酸の融点は

留分	mp °C	留分	mp °C
1	65.5~95.0	3	66.7~71.2
2	66.2~93.5	残留分	61.0~62.5

以上の融点のとけ終りの高いことから炭素数の極めて大きい脂肪酸が微量に存在するかどうかは再試験を要する。これらに示した数字から留分 (1) は C_{22} , (2) は

C_{24} , (3) は C_{28} に近似値である。よつてこのアルコールのものとシエンアルコールには $C_{22} \sim C_{28}$ が含まれているものと認めた。

この報告とは別にのちに報告するか小森らの取扱つたものと同じと思われるトウシン油の不ケン化物中にはモノエンアルコール中に主に C_{22} が存在し, 少量の C_{20} が現存し, C_{24} の現存は検出できなかつた。よつて小森の扱つた油と本報文の油とは同一物でないことか考えられる。

総 括

トウシン肝油中には著量の高級アルコールが存在し, 飽和, モノエンのほかシエン, トリエン, テトラエンなどの不飽和アルコールが現存する。炭素数大なるもののみについて実験した結果では C_{22} およびそれ以上が存在し, モノエン系列では $C_{20} \sim C_{24}$ が存在し, またシエン, トリエン, テトラエンが現存する。またそれ以上の高度不飽和アルコールも現存すると思われるか詳細は後報に譲る。シエン系列では C_{22}, C_{24}, C_{28} が存在し, C_{26} は存在を予想されるか実験しなかつた。このように高い分子の不飽和アルコールの存在は興味あることであり, またシエン系列に高い分子のアルコールの存在はことに興味あることである。

付記本報告の序説の部は日高徹, 岡本巧君, 中部以後は浦田恒助, 齊藤適安君の助力をえた。ここに感謝の意を表する。

(昭和 31 年 5 月 29 日受理)

文 献

- 1) 上野, 日高, 岡本, 本誌, **4**, 26 (1955)
- 2) 阿河, 平尾, 小森, 本誌, **7**, 246 (1953), 小森, 阿河, 日化, **74**, 1025 (1953), **75**, 1051 (1954)

資 料

凝 固 点 降 下 剤 に つ い て

古 賀 雄 造*

Yūzō KOGA

I ま え が き

潤滑油中のロウ分は, その性状, 含有率に従いそれぞれに対応する温度で潤滑油を固化させ, 実用上の難点となる。そのため古くからアスファルトを加えて流動性を与えとか, プレスして脱ロウすること行われている。アスファルトにはじまつた凝固点降下剤は, 現在までに数百の特許となり, 化学構造上各種のものか発表されて

いる。

1930年代から溶剤脱ロウ法が発達普及しているか, 凝固点降下剤も, つきの理由で依然として大量使用されている。

1 脱ロウにより収率が減少する。

2 凝固点降下剤処理か溶剤脱ロウより廉価であり, 低級潤滑油はそれで充分使用できる。

3 特殊な油 (きわめて低凝固点のもの) は, 溶剤脱ロウできない。

4. パラフィン系炭化水素は比較的安定であるからな

* 東亜燃料工業株式会社研究所 (静岡県庵原郡袖師町嶺)