スケトウタラ内臓油の高級アルコール*

内 藤 幸 次・橋 本 芳 郎

(1960 年 6 月 10 日受理)

HIGHER ALCOHOLS IN POLLACK VISCERA OIL

Koji NAITO and Yoshiro HASHIMOTO**

Hexadecanol, together with the less amount of tetradecanol, was found to occupy the greater part of fatty alcohols in pollack viscera oil. Two monoethenoid alcohols were isolated as minor components, and identified as Δ^{10} -eicosenol and Δ^{11} -docosenol, respectively. This may be the first finding of the occurrence of Δ^{10} -eicosenol in marine animal oils.

Unsaponifiable matters (364 g) obtained from commercial pollack viscera oil (29.7 kg) were dissolved in about one litre of acetone and left stand overnight to remove the most part of sterols. The remaining liquid unsaponifiables (198 g) were acetylated, and divided into five fractions by distillation under the reduced pressure, as shown in Table 1. Alcohols in each fraction were purified by alumina column chromatography and fractional crystallization from acetone at low temperature.

From the fractions I and II, tetradecanol (m.p. and mixed m.p. 37.8°C) and hexadecanol (m.p. and mixed m.p. 49.5°C) were obtained. They were also derived to phenylurethane or α -naphthylurethane for identification.

Colorless plates (m.p. 24.5~25.0°C) from the fraction III, were identified as Δ^{10} -eicosenol, by obtaining eicosanol (m.p. 65~66°C) on the hydrogenation in the presence of palladium black and two decomposition products, capric and sebacic acids, on the oxidation with potassium permanganate and chromic acid. By the similar method, the monoethenoid alcohol from the fraction IV, was identified as Δ^{11} -docosenol (m.p. 31.5°C), which gave docosanol (m.p. 70~70.5°C) on hydrogenation and both undecanoic and undecadiolic acids on oxidation.

From the fractions III, IV and V, the considerable amounts of cholesterol and cholest-3,5-diene, a pyrolysis product of cholesteryl acetate, were isolated.

魚油の不飽和物成分はサメ、マッコウ鯨のように比較的不飽和物含量の多いものについてはその成分がかなり明らかにされているが、一般魚油は不飽和物含量が低く、ビタミンA含量、ステリン量ならびに一部脂肪族炭化水素の存在が判つている程度で、その主成分と考えられる高級アルコールについてはあまり研究がおこなわれていない。最近、小森等¹⁾はウケグチタラ肝油の高級アルコール成分を検索し、主成分として Δ^{11} -docosenolの存在を認め、 Δ^{11} -eicosenol, oleyl alcohol等の不飽和脂肪アルコールを分離している。

著者等はビタミンA源として産業上重要なスケトウタラ内臓油の不飽和物成分のうち特に高級アルコールについて検索を試みたのでここに報告する。

実 験

試 料 アルカリ消化法で採油したスケトウタラ内臓油 29.7 kg を常法にしたがつて鹼化、不飽和物 364 g をえた。これを約 1000 ml のアセトンに溶解、0°C に一昼夜放置、析出するステリンを濾別し、液状油 298 g をえた。これを 2 倍量の無水酢酸と加熱してアセチル化、酢化合物 295 g をえ、全ガラス製の塔

* 本研究の要は 1960 年 4 月、日本農学大会水産部会において発表した。

** 東京大学農学部 (Lab. Fish. Chem., Fac. Agr., Univ. of Tokyo).

高 60 cm の電熱充填式精留塔をもちい、ヘリックスを充填物として 3 mmHg の減圧下に分留をおこなった。分留結果は Table 1 のごとくである。

Table 1. Fractional distillation of acetates of unsaponifiables from pollack viscera oil.

Fractions	b.p. (°C)	Yield Wt. (g)	Sapon. value	Alcohols identified
I	89~150	51.0	163.7	Tetradecanol, Hexadecanol
II	150~170	41.5	154.1	"
III	170~200	24.0	122.0	Cholesterol, Δ^{10} -Eicosenol
IV	200~220	38.0	101.9	Cholesterol, Δ^{11} -Docosenol
V	220~233	43.0	50.8	Cholesterol
Residue		67.0		

I. Tetradecanol (Myristylalcohol) および Hexadecanol (Cetylalcohol) の分離、確認

留分 I (38 g) を 50 ml の石油エーテルに溶解し、アルミナ (Merck 製アルミナを 200°C で 2 時間加熱、活性化したもの、以下同様に処理) を吸着剤としたクロマトグラフ (3×30 cm) をおこない、約 300 ml の石油エーテルを展開剤としてもちい、アルミナに吸着されない画分 33 g をえた。高級アルコールの酢化合物はここに含まれる。石油エーテル溶出区分を常法にしたがつて鹼化、不鹼化物を 3 倍量のアセトンに溶解し 0°C に一昼夜放置すると多量の板状結晶が析出した。アセトンより数回再結晶を繰返し、無色の絹糸状光沢を有する板状結晶 9.3 g をえた。m.p. 49.5°C (mixed m.p. 49.5°C), 分子量 (Rast) 240, その酢酸溶液に臭素氷酢酸溶液を 1 滴加えても褪色しないことから本結晶は hexadecanol ($C_{16}H_{33}OH$) と判定した。さらに確認のため α -naphthylurethane となし、m.p. 82°C (mixed m.p. 82°C) の板状結晶をえ、これより hexadecanol なることを確認した。

hexadecanol を除いた母液より溶剤を留去後残留物をベンゼンに溶解、再びアルミナクロマトグラフをおこなつて順次展開液の溶出力を高めベンゼン・エーテル混液 (2: 1) で溶出する部分を取り、アセトンに溶解して -5 ~ -10°C に冷却すると白い沈澱物が析出した。すみやかに濾別し、アセトンより低温で再結晶を繰返して 2.7 g の無色板状結晶をえた。m.p. 37.8°C (mixed m.p. 37.8°C), その酢酸溶液に臭素氷酢酸溶液 1 滴を加えても褪色せず、tetradecanol と考えられるので、その一部を phenylurethane となし、m.p. 70.7°C の結晶をえた。これより本結晶が tetradecanol なることを確認した。

留分 II においても全く同様の方法で留分 33 g より hexadecanol 10.2 g, tetradecanol 1.7 g をえた。なお hexadecanol の再結晶の際第 1 回目にえられる母液を濃縮後 -40°C に冷却すると白い析出物がえられ、アセトンより数回再結すると小さな板状結晶となり m.p. 41.0°C となつたが、再結後も融点上昇せず、また臭素氷酢酸液を褪色しないことから hexadecanol と tetradecanol の混合物であろうと思われる。

II. Δ^{10} -Eicosenol の分離、確認

留分 III (18 g) を石油エーテルに溶解、アルミナクロマトグラフをおこなつて石油エーテル溶出区分 12.2 g をえた。前実験と同様に不鹼化物をえ、アセトンに溶解して -5°C に数日間放置し、析出した固形分を母液と分離した。母液は溶剤留去後ふたたびクロマトグラフをおこない石油エーテル、エーテル、アセトンと順次溶出力の強い溶剤をもちい、石油エーテル溶出区分 3.4 g (アセトン、エタノールに難溶、-50°C に冷却するも固化せず脂肪族炭化水素と思われる)、アセトン溶出区分 1.7 g (アセトンより数回再結、m.p. 148°C, cholesterol と思われる) をえた。

固形分 (3.8 g) は石油エーテルに溶解し、ふたたびクロマトグラフをおこなつた。石油エーテル、エーテル、メタノールの順に溶出をおこない、石油エーテル溶出区分 0.9 g (アセトンより数回再結、収量 0.7 g, 柱状結晶, m.p. 78.8°C, cholesta-3,5-diene で cholesteryl acetate の熱分解によつて生成したもの。こ

の点については別に報告する), メタノール溶出区分 0.5g (メタノールより再結, 収量 0.3g, 無色板状結晶, m.p. 147.5°C, cholesterol と思われる) をえたが過半量が第2番目の溶剤, エーテルで溶出された。エーテルを留去後少量のアセトンに溶解して -20°C に冷却, 析出したロウ状物質をすみやかに汙別し, 数回稀アセトンより再結を繰返し, 無色の結晶 1.4g, m.p. 25°C をえた。

この結晶の一部をとり氷酢酸に溶解, 臭素氷酢酸液を 1~2 滴加えると直ちに褪色し, また二, 三のステリン反応は陰性で, 不飽和直鎖アルコールと考え, 精製の目的でふたたびアルミナクロマトグラフをおこなった。ベンゼンに溶解し, 徐々にエーテル濃度を増したところベンゼン・エーテル混液 (7: 3) で結晶の大部分が脱着された。溶剤を留去し, m.p. 24.5~25.0°C の小さな板状結晶 0.9g をえた。この結晶の元素分析の結果は C: 80.90, H: 13.42% で eicosenol ($C_{20}H_{40}O$) の計算値 C: 81.01, H: 13.59% とよく一致する。さらにパラジウム黒を触媒とし, 無水アルコールを溶剤として水素添加をおこない, m.p. 65~66°C の結晶をえた。この融点は eicosanol の融点 65.5°C によく一致した。したがって原アルコールは eicosenol と判定した。

つぎにこの eicosenol を無水酢酸と加熱してふたたび acetate となし, 10 倍量のアセトンに溶解, 試料の 6 倍量の過マンガン酸カリ粉末を 1.5 時間にわたって添加, 酸化分解を完結させるためにさらに 16 時間湯浴上で加熱した。アセトンを留去後生成した二酸化マンガンに亜硫酸水で溶解し, 分解物をエーテル抽出してエーテル層に集め, さらに炭酸ソーダ抽出をおこなって未分解物と分離した。炭酸ソーダ抽出液には脂肪酸とオキシ酸 acetate が含まれているのでオキシ酸 acetate をオキシ酸とするために苛性カリを使用して鹼化, 鹼化液に塩酸を加えて酸性となし, 石油エーテル抽出をおこなった。この際石油エーテルに不溶のオキシ酸は石油エーテル層と水層の界面に懸濁するので汙過によつて脂肪酸と分離できた²⁾。オキシ酸はエーテルに溶解して集め, 石油エーテルよりは脂肪酸をえて, つぎのごとく検索した。

石油エーテルを留去してえた脂肪酸区分は白色ワセリンのような固体で少量のため分留しえなかつたが, m.p. 29.0~29.3°C, 中和価 323.1 で capric acid の m.p. 31.5°C, 中和価 325.7 に非常に近いが, 融点が多少低いので酸アミドとした。塩化チオニールで脂肪酸塩化物となし, これをアンモニア水と反応させ脂肪酸アミドとした³⁾。稀アルコールより数回再結し, m.p. 96.5~97.0°C (capric acid のアミド m.p. 98°C) の白い葉状結晶をえた。

以上の性状より脂肪酸は capric acid $CH_3(CH_2)_8COOH$ と判定した。

エーテルを留去してえたオキシ酸を 10 倍量の氷酢酸に溶解, 無水クロム酸を加えて沸騰浴上で 1 時間加温, 二塩基性酸とした⁴⁾。反応生成物をエーテルに溶解後, 多量の水を加えて水洗し, エーテルを留去した残渣を数回熱水より再結し, 無色葉状結晶をえた。m.p. 129~130°C, 中和価 539.3 でこの二塩基性酸は sebacic acid ($HOOC \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$, m.p. 133°C, 中和価 554.8) と判定した。

以上の結果よりこの eicosenol の構造は Δ^{10-11} -eicosenol $CH_3 \cdot (CH_2)_8 CH : CH (CH_2)_8 CH_2OH$ であることを確認した。

Δ^{10} -eicosenol はこれまで人間の毛髪の脂肪にその存在が明らかにされている⁵⁾ のみで水産油脂での存在は始めてである。

III. Δ^{11} -Docosenol の分離, 確認

留分 IV (22.5g) を石油エーテルに溶解, アルミナクロマトグラフをおこなつて石油エーテル溶出区分 20.8g をえた。これを鹼化後ふたたびクロマトグラフをおこなつて石油エーテル溶出区分とメタノール溶出区分に分けた。

石油エーテル溶出区分はアセトンに溶解し, -5°C に一昼夜放置すると多量の柱状結晶が析出し, アセトンより数回再結後, 無色の柱状結晶 5.4g をえた。この結晶は m.p. 77°C, $[\alpha]_D^{10} = -118^\circ (CHCl_3)$, $\lambda_{max} = 235m\mu$ (EtOH), LIEBERMANN-BURCHARD 反応陽性で cholesta-3,5-diene である。

メタノール溶出区分 7.8g を少量のアセトンに溶解し, 約 5°C に一昼夜放置すると結晶が析出した。メタノールより数回再結を繰返し無色板状結晶 1.7g をえた。m.p. 148~148.5°C, $[\alpha]_D^{15} = -34.5^\circ$, アルコール溶液はデギトニンと沈澱反応を示し, LIEBERMANN-BURCHARD 反応陽性であることから cholesterol と判定した。この cholesterol を汉別した母液より溶剤を留去し, 石油エーテルに溶解, ふたたびアルミナクロマトグラフをおこない, 展開剤に石油エーテル, エーテル, アセトンをもちい, エーテル溶出区分 3.8g をえた。

これをアセトンに溶解し、ドライアイスで -20°C に保ち、析出する結晶を素早く濾別し、m.p. 31.5°C の無色結晶 1.8g をえた。この結晶は LIEBERMANN-BURCHARD 反応が陰性で一部を氷酢酸に溶解し、臭素・氷酢酸溶液を数滴加えても直ちに褪色するので不飽和アルコールが存在するものと考え、精製の目的でさらにアルミナクロマトグラフをおこなった。結晶の大部分はベンゼン・エーテル混液 (2: 1) で溶出され m.p. $30\sim 31.5^{\circ}\text{C}$ の無色板状結晶 1.4g をえた。元素分析結果は C: 81.05, H: 13.65% で docosenol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$) の計算値 C: 81.50, H: 13.66% とよく一致した。パラジウム黒を触媒として水素添加を行った結果、m.p. $70\sim 70.5^{\circ}\text{C}$ を示した。この融点は docosanol の m.p. $70.3\sim 70.8^{\circ}\text{C}$ によく一致した。すなわち原アルコールは融点、前記の性状より docosenol であることを確認した。

つぎに前述の eicosenol の構造決定の場合と全く同様に acetate を過マンガン酸カリで酸化分解し、脂肪酸とオキシ酸となし、オキシ酸をクロム酸酸化で二塩基性酸とした。酸化分解してえた脂肪酸はやや褐色を帯びていたので減圧分留によりその主留分と思われる $120\sim 141^{\circ}\text{C}/2\sim 3\text{ mmHg}$ の留分をえた。m.p. $27.0\sim 27.5^{\circ}\text{C}$, 中和価 301.4 でこの脂肪酸よりえたアミドは m.p. 97.5°C を示し、これらの特数より本脂肪酸が undecanoic acid ($\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$, m.p. 28.5°C , 中和価 301.2, アミドの m.p. 98.5°C) であることを確認した。

一方クロム酸酸化でえた二塩基性酸は熱水より数回再結したところ無色の小さな板状結晶をえた。m.p. 113°C , 中和価 508.0 で、この特数よりこの二塩基性酸は undecanedioic acid ($\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{COOH}$, m.p. 113.2°C , 中和価 518.8) であることを確認した。

以上の実験結果より docosenol の構造は $\Delta^{11,12}$ -docosenol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$ であることが明らかとなった。

なお Δ^{11} -docosenol の水産油脂での存在はウケグチタラ肝油¹⁾, イソギンチャク油脂⁶⁾ですでに報告されている。

留分 V は留分 IV と同様に分画をおこなったが、その主成分として cholesta-3,5-diene と cholesterol の結晶をえたのみで、脂肪酸高級アルコールの存在は認めなかつた。

総 括

スケウタラ内臓油の高級アルコールを検索する目的で不飽和物の酢化合物を減圧分留し、各留分について検討をおこなった。低沸点留分よりはアルミナクロマトグラフ、低温結晶化法等を試みて tetradecanol, および hexadecanol を分離し、それぞれ urethane をえて確認した。高沸点留分よりは同様にクロマトグラフ、低温結晶化等の操作により水産油脂ではこれまでに報告を見ない Δ^{10} -eicosenol, ならびにウケグチタラ, イソギンチャク油脂にその存在が明らかにされている Δ^{11} -docosenol を分離した。これらの monoethenoid alcohol は水素添加, 過マンガン酸カリによる酸化分解, さらにクロム酸酸化法等によつて構造を決定した。

スケウタラ内臓油の高級アルコールはその主成分が hexadecanol で, tetradecanol が, これにつぎ, eicosenol, docosenol の含量は極めて少いようである。なおアルコールの存在は本実験では認められなかつた。

終りに臨み不飽和物の分取に協力を賜つた日本水産研究所ならびに当研究室徳田節子氏, 高級アルコールの分離, 確認に協力された当研究室 淳三君および元素分析を担当された東大農芸化学分析室の方々に厚く感謝の意を表する。本実験の一部は文部省科学研究費によつておこなわれたものである。

文 献

- 1) 小森三郎・阿河利男: 日化, **75**, 1051 (1954).
- 2) 喜多源逸編: 油脂化学及び試験法, p. 341, 至文堂, (1958).
- 3) 浅野三千三: 薬誌, No. 480, 97 (1922).
- 4) 外山修之: 日化, **59**, 810 (1938).
- 5) HOUGEN, F. H.: *Biochem. J.*, **59**, 302 (1955).
- 6) BERGMANN, W., CREIGHTON, S. M. and STOCKES, W. M.: *J. Org. Chem.*, **21**, 721 (1956).