〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
83 (12) 1106 ~ 1108

UDC 582.477 : 547.217 : 543.544.25

201. 福井義雄, 有吉晴美: ガスクロマトグラフィーによる

ヒノキ葉ろう中アルカン類の検出

Yoshio Fukui and Harumi Ariyoshi: Studies on Alkanes of Leaf
Wax of Hinoki by Gas Chromatography.

(Daiichi College of Pharmacy*¹)

Leaf wax of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) was saponified, alkanes alone were extracted from its neutral component, and submitted to low-pressure distillation. Its distillate of a mixture of comparatively lower alkanes was submitted to gas chromatography and 11 kinds of alkane were detected. Six of these were found to be *n*-pentadecane, *n*-hexadecane, *n*-heptadecane, *n*-octadecane, *n*-nonadecane, and *n*-eicosane, and remaining five were assumed to be isoalkanes.

(Received September 2, 1963)

松柏類植物の葉ろうについてはすでに刈米, ならびにその一門によって広範囲の研究が行なわれており,¹⁾ ヒノキの葉ろうについても詳細な組成研究が実施されている。²⁾ そして中性成分中アルカン類に関しては *n*-ノナコサン, *n*-ペンタトリアコンタンの2つが単離報告されている。

しかし同氏等の報告でも判るようにヒノキ葉ろうの中性成分中には減圧蒸留可能な部分に常温で液状の, より炭素数の少ないアルカン混合物が相当量存在している。通常の方法でこれらの組成を明らかにすることは非常に困難であるので, 著者等はガスクロマトグラフィー (GC) の利用を試みたが, その結果 11 種のアルカンを検出した。

実験の部に記載した方法で得たアルカン混合物について種々の分析条件で GC を行なってみたが今のところ Fig. 1 中に記したものが最も好結果を与えている。

Fig. 1. Gas Chromatogram of Paraffines of Hinoki-Wax

2 pentadecane 4 hexadecane 6 heptadecane 8 octadecane
9 nonadecane 10 eicosane
1, 3, 5, 7 and 11: unknown (supposedly iso-compound)
-----: synthesized pentadecane and heptadecane
conditions: column, thermol-3 2.25 m. × 5 mm.; temp., 220°; carrier gas,
N₂ 52 ml./min.

*¹ Takamiya-tamagawa-machi, Fukuoka.

1) 実験化学講座, 22, 5 (1958) 参照.

2) 刈米, 上田, : 本誌, 77, 764 (1957).

このアルカン混合物の沸点範囲は常圧に換算すると約 220~350° であるから *n*-系ではおよそドデカンからエイコサンの範囲に当たる。そこで *n*-ペンタデカンと *n*-ヘプタデカンを合成して同定のための標準試料とした。

Fig. 2. Relationship between Retention Volume and Number of Carbon

すでに良く知られているように同族体の間ではその保持容量の対数と炭素数の間に直線関係が成立する。そこで標準試料についても全く同一の条件で GC を行なってこの直線を設定し、Fig. 1 の分析結果をこれにプロットしたところつぎのようであった。(V.R. 値は実験の部参照)。

2, 6 のピークは全く標準試料に一致する。したがってそれぞれペンタデカン、ヘプタデカンである。4, 8, 9, 10 のピークは標準試料で設定した直線 A 上に完全に乗ってくる。したがってそれぞれヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカンおよびエイコサンである。

つぎに 1, 3, 5, 7, 11 のピークはもちろん A 上には乗らず、A と全く平行な直線 B を形成する。これらのアルカン類はそのピークが *n*-アルカンをはさんで交互に出現しているから、おそらく上記 *n*-アルカンと

炭素数の同じ側鎖を有する異性体のホモログであろうと推定される。

以上著者等はヒノキ葉ろう中性成分中、減圧蒸留可能なアルカンとして *n*-系のもの 6 種、iso-系と思われるもの 5 種を検出した。この結果からすると植物成分としてのアルカンは必ずしも C 数が奇数でなく、また *n*-系のものばかりでもない。また植物成分としてのアルカン類が脂肪酸の脱炭酸によってのみ生成するとも早計であると思われる。

実験の部

アルカン混合物の採取 ヒノキ葉を熱 MeOH で抽出し冷後析出する粗ろう 45 g. を 5% KOH-EtOH 溶液 700 ml. と 10 hr. 煮沸してケン化する。EtOH を留去、残渣に温水 200 ml. を加え dil. AcOH で中和後、NH₄OH 水で弱アルカリ性とし、30% CaCl₂ 水溶液を熱時烈しくかきまぜながら加える。沈殿の生成終了後一夜氷室に放置、析出物を冷時濾取する。これをイソプロピルエーテルでくりかえし抽出し、乾燥後イソプロピルエーテルを留去すると 26 g. (58%) の中性物質を得。8 mm. Hg の压力下に蒸留すれば b.p. 100~190° で淡黄色の粘調な液体 4 g. (8.9%) が得られる。冷時白色結晶析出。全部を 20 ml. の石油ベンジン (max. b.p. 80° 以下) に溶解し、3 cm. × 10 cm. の同じ石油ベンジンでうおしたアルミナカラムに注加し、50 ml. の流出液をとる。これをアルカリ性 KMnO₄ 水溶液と共に常温で 24 hr. 烈しくふりまぜた後、石油ベンジン層をとり、CaCl₂ で乾燥後金属 Na 線を加えて 3 hr. 煮沸する。これを再び前回と同様にアルミナクロマトを行ない、減圧で石油ベンジンを留去すれば冷時ろう状、常温で粘調の無色無臭液体約 2 g. (4.5%) を得る。

***n*-ペンタデカンの合成** パルミチン酸 51 g. と Ba(OH)₂ 35 g. よりパルミチン酸バリウムを作り、完全に乾燥後 25 g. の CH₃ONa を混じて乾留する。留出した褐色液体を減圧下に分留して b.p. 100~140°/5 mm. Hg の部分を取り石油エーテルに溶解、アルカリ性 KMnO₄ 水溶液を加えて 24 hr. 烈しくかきまぜる。石油エーテル層を水洗乾燥後、アルミナカラムを通過させ、石油エーテルを留去、残渣を分留して b.p. 110~125°/5 mm. Hg の部分をとり G.C. で検してほとんど純粹の目的物 3.5 g. (5.2%) を得る。 $n_D^{27}=1.4413$, $d_4^{27}=0.7701$, $[MR]_D=72.70$ C₁₅H₃₂ Calcd. 71.5.

***n*-ヘプタデカンの合成** ステアリン酸を用い、ペンタデカンの場合と同様にして得。b.p. 120°/0.8 mm. Hg. 収率 3%. $n_D^{27}=1.4467$, $d_4^{27}=0.7798$, $[MR]_D=82.15$, C₁₇H₃₆ Calcd. 80.7.

ガスクロマトグラフィー 島津 GC-1B 型 (熱伝導検出器) を使用。試料注入量 0.01 ml. 注入口温度 400°, デテクター温度 300°. その他のデータは Fig. 1 参照。次の保持容量は測定 2 回の平均値。

Peak No.	V.R.	Peak No.	V.R.
1	239.2	7	717.6
2	286.0	8	806.0
3	358.8	9	1284.4
4	416.0	10	1539.2
5	462.8	11	1846.0
6	582.4		

本研究に際し御鞭撻を賜った国立衛生試験所長 刈米博士に深甚の謝意を表すとともに種々御世話下さった京都大学薬学部 高橋博士, 昭和薬科大学 上田博士に厚く感謝します。

第一薬科大学

〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
83 (12) 1108 ~ 1114

UDC 614.31:543.422.5.062

202. 児島昭次, 一番ヶ瀬 尚: 人工甘味料に関する研究 (第2報^{*1})

サイクラミン酸ナトリウムの比色定量 その1

Shoji Kojima and Hisashi Ichibagase: Studies on Synthetic Sweetening Agents. II. Colorimetric Determination of Sodium Cyclamate. (1).

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University^{*2})

Sodium N-cyclohexylsulfamate (Sodium Cyclamate) forms cyclohexylamine by hydrolysis with hydrochloric acid with addition of hydrogen peroxide and the product colors with quinhydrone. The coloration differs according to whether an aqueous solution or organic solvent was used in the reaction. This was utilized in devising methods A and B for colorimetric determination of sodium N-cyclohexylsulfamate according to its concentration. Method A: Hydrogen peroxide solution and hydrochloric acid are added to the test solution (containing 1~10 mg./ml.), the mixture is heated in a boiling water bath for 2 hours, cooled, and neutralized with sodium hydroxide. Hydrogen peroxide is decomposed with an excess of manganese dioxide, the mixture is centrifuged, and the supernatant is adjusted to pH 9.0 with a buffer solution. Quinhydrone reagent is added to it, the mixture is warmed, acidified with acetic acid, and extracted with chloroform. The absorbancy of this extract solution is read at 355 mμ. Method B: Hydrogen peroxide solution and hydrochloric acid are added to the test solution (containing 50~600 γ/ml.), the mixture is heated in a boiling water bath for 1.5 hours, cooled, and neutralized with sodium hydroxide. This is adjusted to pH 12.0 with a buffer solution and extracted with chloroform. Ethanol and quinhydrone reagent are added to the extract solution, the mixture is warmed, and its absorbancy is read at 495 mμ.

(Received April 30, 1963)

サイクラミン酸ナトリウムの定量法としては種々の方法が報告されているがいずれもサイクラミン酸ナトリウムの分解によって生成した硫酸イオンを定量するもので, すなわちサイクラミン酸ナトリウムを亜硝酸で分解し生成した硫酸イオンを硫酸バリウムとして重量分析¹⁾あるいは比濁法^{*3}によって定量する方法, クロラニール酸バリウムと反応させて比色定量する方法,²⁾ および衛生試験法や日本薬局方に公定法として収載されている EDTA 法などである。

*¹ 第1報: 本誌, 82, 1616 (1962).

*² Kuhonji, Ōe-machi, Kumamoto.

*³ 菰田, 竹下: 第15回日本薬学大会で発表 (1962).

1) L. F. Audrieth, M. Sveda: J. Org. Chem., 9, 89 (1944).

2) 中村: 第12回日本薬学大会で発表 (1959).