

木 蠟 の 研 究 第 1 報

Nobuo FUJITA: Studies on Japan Wax. I.

藤 田 信 夫

目 次

ま え が き.....	91
実 験 の 部.....	92
1. 木蠟中の石油エーテル難溶性物質の近似的定量.....	92
2. 石油エーテル難溶性物質.....	93
3. 二塩基性脂肪酸の性質.....	94
4. 三番抽出蠟について.....	94
む す び.....	95
文 献.....	95

ま え が き

ハゼ *Rhus succedanea* L. の果実より木蠟を採取する場合、従来の圧搾法によつては如何に装置の改良が行われても完全なる搾油は困難であつて若干の残油損失となる。之が為、近来は一番搾り二番搾りを圧搾によつて行い三番搾りは溶剤抽出を行うか、或は初めより溶剤抽出を行う様になりつゝある事は完全採油の点からまことに良法とされるが、溶剤による法において使用溶剤の種類により製品の品位に若干の差違を見るは極めて注目すべき点である。本報告において此の点に若干関連性のある物質について述べる。上述の如く現在抽出法が次第に圧搾法に代りつゝあるが使用溶剤はベンゾール或は石油系溶剤（主としてベンゼン）が使われている。そして漸次後者に移りつゝある如くである。此の事はベンゾールの沸点低き事、従つて損失の大きい事と毒性の存する事等が主原因の様であるが溶剤としての抽出能力は大きい特長がある。後者は前者に比し沸点高く毒性少ない等の長所があるが此の溶剤には2つの注目すべき点がある。

其1は此の溶剤による製品は結晶性となりやすい様に見受けられる。此の事は此の溶剤の沸点が小範囲内で一定しているのではなく、分溜すれば若干の高溜分が常に残る事から見ても微量の溶剤が木蠟中に強く吸着せられていて之が晶化の一因となつていゝのではあるまいかと想像せられる。従つて此の種の製品が圧搾法のそれに比して大切な粘靱性が若干劣るように見られるが此の点は溶剤除去法の考慮によつて除かれる筈である。

其2は木蠟中に若干の極めて石油系溶剤に難溶性の成分の存在であり此のものが粘靱性に至大の関係ある物質である事である。

実験の部に示す如く此の石油系溶剤難溶性物質は数種の混合物であり、此の中主成分はグリセリドであり他に有機酸の加里塩等が存在する。木蠟中のグリセリドに関しては Sthamer⁽¹⁾, Krafft⁽²⁾, Geitel und Want⁽³⁾, 辻本⁽⁴⁾, Lewkowitsch⁽⁵⁾ 等の文献があり、辻本⁽⁴⁾氏のもの

を除く以外は外国において行われたる研究である。之等文献中 (1) (2) は木蠟主成分のパルミチンに関するもの、(3) は木蠟特有成分二塩基性脂肪酸中 $C_{22}H_{42}O_4$ とパルミチン酸との混合グリセリドの研究、(4) は此の混合グリセリド分離に関する研究で分離は達成せられていない。(5) は此のグリセリドの構造をわけている。本報告中のグリセリドは之等は異り実験結果より $C_{20}H_{38}O_4$ なる二塩基性脂肪酸とパルミチン酸との混合グリセリドと考えられるものではあるが其の構造はパルミチン酸がグリセリンに結合する場合にグリセリンの OH の位置により α にあるが β にあるかによつて性質に若干の差がある筈であるが今得られたものが、其の何れに属するかは今後合成により決定せらるべきである。又 $C_{20}H_{38}O_4$ なる二塩基性脂肪酸は辻本⁽⁹⁾、Eberhardt⁽¹⁰⁾、Chuit⁽¹¹⁾ 諸氏により存在が明かにせられ椎名⁽⁷⁾ によつて合成せられた。又最近加藤、栗田⁽⁸⁾ によつて $C_{23}H_{44}O_4$ の酸が知られている。

$C_{20}H_{38}O_4$ を含むグリセリドの存在は其の含量の大なる程生蠟晒蠟共に粘靱性よく晒蠟においては透明度がよい様にも見受けらる。

最後に試料の種類が少ないので決定的な事は申されないが一番搾り二番搾りを圧搾法により採蠟せる粕を更に溶剤により抽出した三番蠟を試験する事が出来たので之について大略を述べて大方の参考に供したい。

実 験 の 部

1. 木蠟中の石油エーテル難溶物の近似的定量

主として晒蠟について次の如くにして定量を行い其の大略の含有量を求めた。

定 量 方 法

試料木蠟を薄く削り其の0.3~0.4gを予め秤量せる共栓付 200cc の三角フラスコに精秤し石油エーテル (Bp \sim 80°) 100cc を加え30~35°Cの温浴に注意して時々浸して其の大部分の溶解を待ち更に 50~60°C の温浴にて同様に浸せば難溶性物は器壁に降着し透明に見ゆるに至る。之を室温 (10~12°C) に1夜放置しておけば難溶物多量なる時は一部無定形沈澱として他は大部分固着して、母液透明となる。之を予め秤量せる濾紙上に濾過し更に 20cc 宛の石油エーテルにて3回よく洗い三角フラスコ並に濾紙を80~85°C に1時間乾燥して秤量し其の%を出す。此の難溶物の融点は大部分 55~60°C にて熔融するも尙一部に熔融し難く 120°C 附近にて完全に透明となる。

石油エーテル難溶物含有量

試 料	番号	難溶物%	試 料	番号	難溶物%
晒蠟 (圧搾)	1	2.83	晒蠟 (圧搾)	11	6.04
" (")	2	7.65	" (")	12	1.49
" (")	3	4.70	" (ベンゼール抽出)	13	7.69
" (")	4	4.80	" (石油ベンチン抽出)	14	0.98
" (")	5	10.50	" (" " " ")	15	0.60
" (")	6	6.07	生蠟 (圧搾)	1	3.27
" (")	7	3.25	" (石油ベンチン抽出)	2	0.59
" (")	8	5.66	三番生蠟 (ベンゼール抽出)	1	8.22
" (")	9	6.15	" (" " " ")	2	2.70
" (")	10	4.11	" (晒蠟)	3	8.64

実験の考察

此の結果より見れば、圧搾法における製品にもかなり含有量の差違が認められるも、尙1%以下のものはなく殆んど3%以上含んでいる一例に過ぎないのではあるが、ベンゾール抽出晒蠟においても相当量含んでいるが石油ペンデン抽出物は生蠟晒蠟共1%以下である(尙果実夫自身に含まれているものを定量すべく現在試料を集めつゝある)三番蠟において比較的多く含まれている様であるが、尙多数の試料を得た上で改めて報告する。

2. 石油エーテル難溶性物質

使用せる木蠟は次の性質を有している。

	融点	鹼化価	酸価	沃素価
晒蠟 (輸出用)	53.2	207.84	14.38	12.63
生蠟 (昭和福)	52.2	205.0	13.0	14.6

晒蠟細切試料 34g を1立の石油エーテル (Bp~80) にて 35°C の温浴にて抽出し水で冷却し未だ結晶の析出せざる内に急速に濾過し残渣は 200cc 宛の石油エーテルにて数回同様に抽出し難溶性物質約 2g を得、融点 51~54°C。此の物の鹼化価 254.7, 沃素価 74.0 を示し尙灰分あり、よつて二重結合を有する物質の存在を知り晒作業による変化を考え生蠟より前述の如くに製造した、生蠟 100g より約 4g の難溶性物質を得、之を四塩化炭素にて温め溶解せしめ温濾し夾雑物を去り、放冷し無定形寒天状の析出物を濾過す、此の析出物は不飽和化合物の如く空気中にて次第に褐黒色となる、融点 52°C より僅かに熔解し始め大部分 67~68°C にて熔解す。醋酸を加え温め、次で冷却し濾過し母液より醋酸を蒸発し1部を取り有機塩の定性を行い加里の存在を知り他の部を用い加里を亞硝酸コバルト加里として確認し得た。

すなわち灰分中の主成分は加里である 木蠟中の灰分について 辻本⁽¹²⁾は定量を行つているが成分を明かにしていない、前記次第に変色する部分の有機酸については微量の為、検索を他日にゆずる。四塩化炭素液中より大部分の溶剤を去り、之に石油エーテルを少量宛加えて分別沈澱を行い融点 54~55°C のもの約 1g を得、更に之を熱アルコールより数回再結晶す、沃素価零、白色無定形にして少しく粘性あるも、もろく細かく碎く事が出来る、エーテル、温ベンゾール、クロ、フオラム、四塩化炭素、熱アルコールに可溶である。

之を (3) の Geitel 及び Want の得たるものと比較すれば次の如くである。

	融点	(n) _D ⁶²	鹼化価	(計算値)	元素分析値	計算値
					C H	C H
新 グリセリード	54~55°C	1.4525	264.7	264.4	73.25 11.34	73.52 11.40
Geitel u. Want のグリセリード	43~45°C	—	252.1	253.4		
備考	計算値は (C ₂₀ H ₃₆ O ₄ •C ₁₆ H ₃₁ O ₂)C ₃ H ₅ として					
Geitel u. Want "	(C ₂₂ H ₄₀ O ₄ •C ₁₆ H ₃₁ O ₂)C ₃ H ₅ " } を示す					

此のグリセリードをアルコール性苛性加里により常法に従い鹼化しアルコールを去り水を加え、直に塩酸酸性とし析出物をエーテルにて数回抽出しエーテル層を水洗し焼芒硝にて脱水しエーテルを溜去し混合脂肪酸を得、之が酸価を測定するに 281.7 を示し、上記式より C₂₀H₃₈O₄

の酸と $C_{16}H_{32}O_2$ の酸を 1:1 に含むとして計算すれば 281.2 となる。

次いで此の混合脂肪酸より辻本⁽⁹⁾に従い二塩基性酸及び石油エーテル可溶性一塩基性酸の量を測定す。

			実測値	計算値
試料	0.0853g	二塩基性酸	0.0500g	58.6%
		一塩基性酸	0.0353g	41.4%
				57.2
				42.8

本定量法は近似的定量法にして尙僅かに一塩基性酸が残れるものの如く、其の二塩基性酸の融点 117°C より上昇せず微量の爲より以上精製し得ず止む。次いで一塩基性酸を石油エーテルにて氷冷して数回再結し (-21°C に冷却して) 融点 62°C を得、之をパルミチン酸と混融するも融点の降下なく其のパルミチン酸なることを知る。

3. 二塩性脂肪酸の性質

上記によりパルミチン酸より分離せるものをアルコール次いでアセトンより数回再結晶し、融点 $115\sim 118^{\circ}\text{C}$ となる。天然品が文献の合成品より低きことは椎名⁽¹¹⁾の記載あり、合成品は $123.8\sim 124.2^{\circ}\text{C}$ なるも、之に達せしめ得ず、尙稍不純と考えられるも元素分析、中和価を測定した。

中和価	327.9	$C_{20}H_{38}O_4$ として	327.8
元素分析	C	70.01%	H 10.98%
$C_{20}H_{38}O_4$ として		70.14%	11.10%

他日合成によつて確定したいと考えている。

実験結果の考察

以上の実験により石油エーテル難溶性物質は融点 52°C 以上のもの数種の混合物にして此の主成分は殆ど $C_{20}H_{38}O_4$ なる二塩基性酸とパルミチン酸の混合グリセリドと考えられ、更に一種の有機酸の加里塩が存在する。此加里塩は水に溶解せざる性質のもので油其他 2, 3 の溶剤に可溶なる事は興味ある事である。尙石油エーテル可溶性物中析出物の融点は第1回結晶 $45\sim 52^{\circ}\text{C}$ 、第2回結晶 $46\sim 48^{\circ}\text{C}$ 、第3回結晶 $46\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、第4回結晶 $50\sim 51.5^{\circ}\text{C}$ 、第5回結晶 $49\sim 51.5^{\circ}\text{C}$ 等抽出回数によつて融点に多少変化があるが何れも 45°C 以上であるので 45°C 以下のグリセリドとして明かにせられた Geitel 及び Want のものは母液中に存在する事と思う。

之等は本項とは関係がないので他日改めて報告する。

4. 三番抽出蠟について

従来の文献に三番抽出蠟についての記載がないので、実験材料は少数であるが其の性質をあげる。製法は、一番及び二番を圧搾により三番をベンゾール抽出によれるもので、生蠟は暗緑色或は暗緑褐色で粘性あり、次の性質を示す。

試料番号	融点	鹼化価	酸価
1 (生蠟)	47.8	220.67	54.62
2 (")	47.2	219.06	73.56
3 (")	46.9	216.16	82.76
4 (晒蠟)	52.2	219.04	71.10
5 (")	50.2	228.40	26.70
6 (")	47.2	211.90	54.73

(備考 融点は上昇融点)

上記の類値中酸価が他の木蠟に比して異状に高い事は興味ある事であつて此酸の大部分はパルミチン酸であり二塩基性酸及び油酸系酸が少量存在する事から圧搾作業によつて木蠟に変化を来し新たに生じた分解生成物であると思われる。上記表中の生蠟を晒す事により酸価が著しく減少しているのは(3より5)製法によるものと考えられるが又何等変化していない(1より6)ものもある。

む す び

以上の実験を綜合して木蠟製造の溶剤として石油系溶剤を使用する場合は、特に溶剤の残留と粘靱性に至大の関係ありとされる二塩基性酸グリセリドの損失は充分考慮せらるべきで全蠟中僅に5~6%によつて特性を維持している此の特有成分含有量の低下は直に製品の品位に差違を生ずることは明かであり、かつ他の成分たる加里塩の存在も亦注目すべきである。之等を考へて、ベンゾール抽出若くは混合溶媒抽出等は、此の点のみよりすれば考慮の余地があると思う。

本実験に当り貴重な資料を多数の種類にわたり御蒐集御寄贈いただいた上に幾多の有益な御助言を賜つた林野庁特産課川崎正矣事務官の御厚意に対し深甚なる感謝の意を表する次第である。

文 献

1. Sthamer, A., 43. 338. 343.
2. Krafft, B., 21. 2265.
3. A. C. Geitel und G. van der Want, J. Prakt. Chem. 1900. 61. 151.
4. 辻本満丸 工化. 42. 27. (昭 14.)
5. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats, and Waxes, 2.5th.
6. Schaal, B., 40. 4787.
7. 椎名七郎 工化. 40. 706, 42. 252.
8. 加藤常太郎, 栗田清 日本化学会, 昭和 25 年々会講演要旨, 94.
9. 辻本満丸 東工試報, 25. No. 4. 1. (昭 5.)
10. Eberhardt, Diss Strassburg, 1888,
11. P. Chuit, Helv, chim, Acta, 9. 264. 1926.
12. 辻本満丸 工化. 14. 338. (明 44.)

Résumé

The chief results obtained by the author are here summarised as follows:

1. The author has experimented on the petroleum ether (Bp~80°C) insoluble matters of Japan waxes. (bleached and unbleached.)
2. The quantity of the insoluble matters in the waxes is as follows:

Sample No. Insoluble matters %			
Bleached wax.	1	2.83	(press method)
"	2	7.65	(")
"	3	4.70	(")
"	4	4.80	(")
"	5	10.50	(")
"	6	6.07	(")
"	7	3.25	(")
"	8	5.66	(")
"	9	6.15	(")
"	10	4.11	(")
"	11	6.04	(")
"	12	1.49	(")
"	13	7.69	(extraction method with benzene)
"	14	0.98	(extraction method with petrol-benzin)
"	15	0.60	(")
Unbleached wax	1	3.27	(press method,)
"	2	0.59	(extraction method with petrol-benzin)
"	1	8.22	(extraction with benzene after press method)
"	2	2.70	(")
Bleached wax	3	8.64	(")

3. The insoluble matters consist of glyceride, small quantity of potassium salts of unknown organic acid, and some others.
4. The glyceride was obtained by extracting with carbon tetrachloride from this insolubles and dissolved in hot alcohol: on cooling a large amount of precipitate was deposited in it.
5. The glyceride is soluble in ether, benzen, chlorform, carbon tetrachloride and hot alcohol, but is far sparingly soluble in petroleum ether, Its characteristics were as follows:

Melting point.	54~55°C	
(n) _D ⁶²	1.4525	
Elementary analysis,	C. 73.25 %	H. 11.34 %
C ₃₉ H ₇₂ O ₆ Requires.	73.52 %	11.40 %
Saponification value.	264.7	
C ₃₉ H ₇₂ O ₆ Requires.	264.4	

Mixed fatty acids obtained by saponitication of the glyceride,

Neutralization value, 281.7

$\left. \begin{array}{l} \text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4 \\ \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2 \end{array} \right\} 1 : 1 \text{ Requires } 281.2$

The dicarboxylic acid was obtained as residual matters from the mixed fatty acids by repeated extraction with petroleum ether.

It was recrystallized with alcohol and acetone,

Yield of the crude dicarboxylic acid, 58.6%

Theoretical % 57.2%

Melting point of the recrystallized acid, 115—118c

Elementary analysis, C 70.01% H 10.98%

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ Require, 70.14% 11.10%

Therefore the mixed fatty acids consisted of 58.6% dicarboxylic acid and 41.4% (requires 42.8%) monocarboxylic acid.

The monocarboxylic acid was recrystallized on cooling from petroleum ether, its meltingpoint being 62°C.

A mixed test with palmitic acid showed no depression of the melting point.

Conculusion.

The author found a new glyceride from Japan wax as insoluble matters in petroleum ether.

The glyceride melts at 54~55°C and it consists of a dicarboxylic acid, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$, palmitic acid and glycerine.

From these results he thought that it is necessary not to lose insoluble matters through a careful employment of the extracting method in manufacturing Japan wax with petroleum benzine otherwise the glyceride which has one of the most important meaning on quality of Japan wax will be lost.

The author wishes to express his hearty thanks to Mr. Masai Kawasaki, who kindly supplied him with waxes for the present investigation.