

工学博士外山修之の「油脂殊に海産動物油に関する研究」に對する授賞審査要旨

外山君は大正九年以來今日まで三十年間油脂の研究に没頭し、その論文数は約一四〇編の多きに及び、これらは内外の学会に報告され、世界に於ける油脂化学の重要な文献を成している。

著者の研究中で最も重要な業績の概要は次の通りである。

(一) 本邦産海産動物油の脂肪酸成分の研究

海産動物油に含まれる脂肪酸の全成分の研究は従来極めて不完全であつた。

著者は各種の鯨油、肝油類及び他の海産動物油の全脂肪酸の研究を系統的に研究し、極めて多数の海産動物油の通有成分としてゾーマリン酸が存在することを決定し、その構造は9-ヘキサデセン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ なることを確定し、また抹香鯨油からデセン酸を發見し、その構造が9-デセン酸なることを確定し、抹香鯨の皮油及び脳油から1-ドデセン酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 即ち $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ を決定し、デシチセチン酸と命名した。

また抹香鯨油中に抹香酸 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ が存在することは初めて辻本博士に依て發見され、その構造が9-テトラデセン酸と確定されたが、ヒルデツチ等は9-テトラデセン酸の存在を主張した。これに對し著者は各種の海産動物油

について詳細な研究を行い、テトラデセン酸としては何れの場合にもそれが抹香酸 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ なることを確定した。

また著者は多数の海産動物油について初めてオレイン酸、即ちγ-オクタデセン酸 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ の存在を確定した。オレイン酸は植物油脂、及び陸産動物油脂には普通の脂肪酸であるが、これが海産動物油に存在することは、時々簡単に報告されたに過ぎなかつたが、著者は多数の海産動物油について詳細に研究しその存在を確定したのである。また鱈肝油及び他の多数の海産動物油から従来ガドレイン酸と称せられていたものを純粹に分離し、その構造がγ-エイコセン酸 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ なることを決定し、ただ巨頭鯨油中のエイコセン酸のみはガドレイン酸と異なることを確認し、これをゴンドウ酸と命名した。また屢々海産動物油中にエルシン酸(13-ドコセン酸)の存在が発表されていたが、著者はこれがエルシン酸ではなく11-ドコセン酸 $\text{CH}_2(\text{C}=\text{H}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ なることを確定し鯨油酸と命名した。

更に著者は單一化合物として存在する高度不飽和酸の種類として次の諸酸を確定した。

- $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (セラチ酸)
- $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (ペロクチ酸)
- $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (C₂₀ H₃₂ O₂)
- $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (鱈酸)
- $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (=シン酸)

また巨頭鯨脳油から特徴成分たるイソバレイアン酸を純粹に分離する方法を見出し、この工業的利用の途を拓いた。

(一) 板鰐類魚類肝油中の不鹼化物成分の研究

或種の鰐肝油が不鹼化物として高度不飽和炭化水素スクアレンを含むことは、辻本博士の著名の発見であるが、著者は板鰐類魚類の肝油中にスクアレンの外に更に多数の不鹼化物を含むことを発見し、逐一詳細に研究し、 CH_2OR $\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ なる一般式に相当する多数のアルコールを発見し、その性状及び構造を明かにした。即ち

| 発見されたアルコール | 分子式 | R |
|------------|--|---|
| スクシラルコール | $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_3$ | $-(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ |
| キミルアルコール | $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_3$ | $-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ |
| バチラルコール | $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_3$ | $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ |
| セラキラルコール | $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$ | $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ |
| 未命名 | $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3$ | $-\text{C}_{20}\text{H}_{33}(\text{F}_4)$ |
| " | $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_3$ | $-\text{C}_{22}\text{H}_{37}(\text{F}_4)$ |
| " | $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3$ | $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ |
| " | $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3$ | $-\text{C}_{22}\text{H}_{33}(\text{F}_6)$ |

これらは何れもアルファアルキル・グリセリル・エーテルに属するもので、従来既知のオクタデシルアルコール、セチルアルコール、オレインアルコール、グリセロールとの間に密接の關係あることを指摘した。例えばキミルアルコールはグリセロールとセチルアルコールとが水一分子を失つて結合せるものに相当し、バチルアルコールはグリセロールとオクタデシルアルコールとが、またセラキルアルコールはグリセロールとオレインアルコールとが、夫々水一分子を失つて結合したものに相当する。このことは油脂の生成機構に關し重要な資料を與えたものであり、著者のこの研究は後にハイルブロン等に依て追証されたものである。

またバチルアルコールを多量に含める油鯨肝油の応用価値を高めるに到つた。即ちこのアルコールは2個の遊離水酸基を有し、一方に親油性なるアルキル長鎖を有するがため、普通の油脂と異り、乳化性及び分散性が大で、而かも不鹼化物であるから乳化剤、分散剤として極めて好適し応用方面に貢献をなしている。

著者は更に鯨肝油中にスクアレンと共に少量の飽和炭化水素 $C_{18}H_{36}$ を含むことを多数の海産動物油に於て決定しその構造を明かにしプリスタンと命名した。

(三) 有齒類鯨油中の不鹼化物成分の研究

抹香鯨油の不鹼化物成分は従来外国に於ても知られることが少かつたが、著者は極めて詳細に研究し、多数の飽和及び不飽和のアルコール類を分離した。その数は10数種に及び、その大部分は著者に依て初めて分離確認され、その構造も著者に依て決定された。その主要なものは次の通りである。

(1) 飽和アルコール

テトラデシルアルコール、セチルアルコール、オクタデシルアルコール、エイコシルアルコール。

(2) モノエチレン系不飽和アルコール

フィセチルアルコール、ゾーマリルアルコール、オレインアルコール、ガドレイルアルコール、ドコセニルアルコール。

(3) 高度不飽和アルコール

カトドニルアルコール、クルパノドニルアルコール。

(四) 高度不飽和酸の研究

高度不飽和酸は海産動物に特有な成分であるから、工業的利用においてその合理的分離法の研究が必要である。著者はソーダ塩含水アセトン法なる新法を見出し、これに依り多量の高度不飽和酸を容易に分離することを得た。而してその化学的性質及び化学反応を詳細に研究し、種々新事実を発見するに到つた。例えば高度不飽和酸の水素添加反応並びに加熱重合反応の過程及び機構を研究し、硬化油製造及び重合魚油の製造に重要な指針を與えた。

また多量の高度不飽和酸を収得した結果、その徹底した研究により新脂肪酸としてヒラゴ酸(著者命名)、モロクチ酸(著者命名)、エイコサテトラエン酸を分離し、また鯷酸を従来よりも純粹に分離した。而してこれらの性状及び構造を研究した。

分子式 構造式(二重結合の位置)

ヒラゴ酸 $C_{18}H_{26}O_2$ 6, 10, 14

| | | |
|------------|-------------------|------------------|
| モロケチ酸 | $C_{18}H_{38}O_2$ | 4, 8, 12, 15 |
| エイコサテトラエン酸 | $C_{20}H_{32}O_2$ | 4, 8, 12, 16 |
| 蠟 | $C_{22}H_{44}O_2$ | 4, 8, 12, 15, 19 |

(五) 貝類、甲殻類、棘皮動物の脂肪質中の不飽和物、殊にステリンの研究、その他

動物油脂類中のステリンについてはコレステリン以外に其の研究は甚だ不充分である。著者は動物油脂、就中海産動物油の脂肪酸の種類が植物油の脂肪酸よりも多種なることに鑑み、海産動物油中のステリンが多種なるべきを考え多数の貝類、甲殻類、並びに棘皮動物の脂肪性物質中の不飽和物、殊にステリンに関して、詳細な研究を行う、多くの新ステリンを見出している。例えば蛤からはメレトリステリン $C_{28}H_{56}O$ 、蛸からホルヒステリン $C_{29}H_{58}O$ 、海盤車からヒトデステリン $C_{29}H_{58}O$ の如きその例である。この方面の研究をたるエール大学のベルグマン教授の分離せるものよりも更に純度の高いものである。

又著者は各種の植物油に關しても多数の成分研究の発表があり、殊にザクロ種油に発見せるプニカ酸及びカラスウリ種油に発見せるトリコサン酸は何れも桐油に存在するアルファエレオステアリン酸の異なる新立体異性体なることは學術上に興味あることであり、この確証は著者の研究を以て嚆矢とする。

斯くの如く外山氏は、従来研究の極めて困難とされていた海産動物油の成分を徹底的に研究し、極めて多数の新成分を発見し、構造を明らかにし、又單に個々の成分を分離したばかりでなく、各成分の間の関連性を考え、以て生体に於ける油脂の生成に關して貴重な示唆を興え、更に又油脂の応用を合理的ならしめんには、成分に分別して應用す

べきであるとし、主要成分の工業的分離法、並に成分研究を應用に關連せしめたる等に於て一層の意義が深められたものである。斯くの如く同氏は多年に亘り油脂の研究に専念し、殊に四面環海の我国に於て多種に恵まれた海産動物油の成分研究に關する極めて多数の報告を内外の学界に提出している。

而してその研究は凡て極めて慎重に、且つ非常に正確に行われ、殆んど疑問の余地を残さない。従つて欧米の専門学者との間にも密接な連絡が行われ、同氏の研究文献は世界に於ける油脂化学界に於て重きをなしている。