不飽和脂肪酸の化學 第六報

Oleo- 及 Elaido-dibromostearic acid の立體化學的構造

講師 理學士 丸 山 勉

前回の講演[1]に於いて oleic acid から halogen 添加を經て, stearolic acid になるのは直接に stearolic acid になるのではなく, 中間に共軛二重結合を有する物質が出來, それが轉位して三重結合を有する stearolic acid になることを報告した.

即ち次の如し.

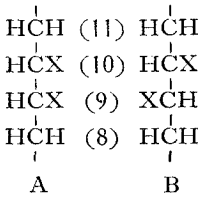
$$\underset{\text{oleic acid}}{CH_3(CH_2)_6CH_2CH:CH,\ CH_2(CH_2)_6COOH} \xrightarrow[X:\text{halogen}]{+2X}$$

$$CH_3(CH_2)_6CH_2CHX,\ CHXCH_2(CH_2)COOH \xrightarrow{-HX}$$

$$CH_3(CH_2)_6CH:CH,\ CH:CH(CH_2)_6COOH \longrightarrow$$

$$\underset{\text{stearolic acid.}}{CH_3(CH_2)_6CH_2C{\equiv}CCH_2(CH_2)_6COOH}$$

oleic acid の幾何異性體たる elaidic acid の halogen 添加物は必ずしも同一に反應するとは考へられない. cis 及 trans 型を圖示すれば次の如く (數字は oleic acid 及 elaidic acid に於ける炭素の順番を示すものである). (10) 及 (9)の炭素間で HX が脱離して二重結合を生じる爲には A に於いては(9)—(10)の炭素間に捩れが生じなければならない. 然るに B に於いてはかゝる捩れなく圓滑に脱離することが考へられる. したがつて A の型では既に報告せるが如く (10)—(11) 及 (8)—(9) 間の HX がとれ, B 型では (9)—(10) の間で HX がとれる. 即ち elaidic acid の halogen 添加物からは直接に stearolic acid となり得ることを想像し得られるのである. 著者は各 halogen 添加物の脱ハロゲン水素作用の機構を研究し, それ等の立體的構造に及ばんとしたのである.

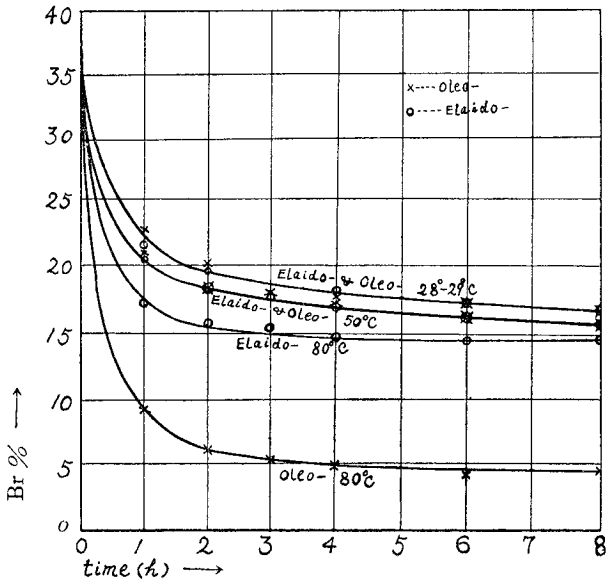


oleo- 及 elaido-dibromostearic acid (oleic 及 elaidic acid の Br 添加物を各々斯

(1) 本誌, 72頁

く稱す）（各 10 gr）を alcoholic potash（8 gr を alcohol 60 c.c. に溶す）と共に 80°C, 50°C, 28°—29°C,（夏期に於ける室温）で反應せしめると次の表 及び 圖の如き結果を得た.

Br は各時間毎に容器より少量宛反應液を取出し，水を加へ，鹽酸酸性とし，遊離せる酸を ether にて抽出し，この ether 溶液を無水硫酸曹達で乾燥して後，ether を蒸發し殘留せる酸を眞空乾燥器中で充分乾燥し，秤量して，Br の含量を定量した.



第　一　表

28°—29°C（室温）

時間(時)	elaido-dibromo-stearic acid Br %	oleo-dibromo-stearic acid Br %
0	35.89	35.74
1	21.13	21.30
2	19.73	20.40
3	18.87	18.52
4	17.88	17.48
6	17.26	17.24
8	17.09	16.83
22	16.42	16.32

第　二　表

50°C

時間(時)	elaido. Br %	oleo. Br %
0	35.89	35.74
1	20.19	20.56
2	18.11	18.11
3	17.53	17.94
4	17.35	17.43
6	16.21	16.55
8	15.77	15.95
22	15.18	15.69

第　三　表

80°C

時間(時)	elaido. Br %	oleo. Br %
0	35.89	35.74
1	17.95	7.88
2	15.87	6.04
3	15.66	5.19
4	14.95	4.99
6	14.34	4.47
8	14.66	4.55
22	13.90	4.79

80°以上では封管を用ひ加壓釜中で反應せしめた爲に，各時間毎の測定は出來なかつた.

それで10時間後各温度に於ける Br の合量を比較した.

第　四　表

	elaido Br %	oleo %
100°C	13.43	0.92
120°C	11.54	0
150°C	8.29	0
170°C	1.14	0

前表及び圖を見るに 28°C—29°C(室温)及び 50°C に於ける脱ハロゲン水素作用は oleo- 及 elaido-dibromo-stearic acid の間に著しい差異を認め得ず殆ど同樣であるが，80°C に於いては elaido. は oleo. に比してはるかに大なる抵抗を示すことが認められる. 100°C では oleo. は Br 0.92 %迄なくなる，卽ち實際上全部の Br がなくなつたと

見做し得るが, elaido の方は 170°C に至る迄 Br がとれて仕舞はない. 且つ 170°C で elaido-dibromo-stearic acid から Br がとれて出來たものは stearolic acid であるから共軛二重結合をもつ中間體が生成されて居ないことが考へられる. elaido-dibromo-stearic acid から直接に stearolic acid になることを確證し又 elaido- 及 oleo-dibromo-stearic acid の段階的脱ハロゲン水素作用の機作を明かにせんが爲に 各中間體を遊離して其の構造について研究した.

室温(28°C—29°C)にて oleo- 及 elaido-dibromo-stearic acid を alcoholic potash と概記の割合で反應せしめ 1 時間後〔前表に見るが如くこの時は Br : 21.13 %である. これは $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ (oleo- 又は elaido-dibromo-stearic acid) から 1 分子の HBr がとれた $C_{18}H_{33}O_2Br$ の Br : 22.13 %に近い價である〕稀鹽酸で酸性とし, ether で抽出し, ether 溶液を無水硫酸曹達で乾燥後, ether を蒸發し, 殘留せる褐色有離酸を精製せんとした. この酸を精製するに ester の蒸溜或ひは重金屬鹽とするも目的が達せられなかつたので alkaloid 鹽とした.

oleo-dibromo-stearic acid から得た粗製酸はこれを ether に溶し chimin の ether 溶液を加へると直に結晶を生じる. これを ether でよく洗ひ methylalcohol から再結する. m. p. 107°.

この結晶を鹽酸に溶し, ether で振蕩抽出し, ethr 抽出液の乾燥, 蒸溜によつて殆ど無色なれど極微黄色の精製酸(A)が得られる. (收量 50 % C : 59.45 H : 9.47 Br : 21.76 $C_{18}H_{33}BrO_2$ として理論數 C : 59.80 H : 9.21 Br : 22.13)

elaido-dibromo-stearic acid から得た粗製酸は chinin と ether 可溶の鹽を作る爲に Brucin 鹽とした.

即ち粗製酸を alcohol に溶し, Brucin の alcohol 溶液で中和し, alcohol を蒸發すると結晶を得. この結晶を alcohol-ether (2 : 1)から再結する. m. p. 157°C.

この鹽から鹽酸々性とし前同様 ether で抽出して酸を遊離する. 無色の精製酸(B)が得られる. (收量 60 % C : 59.07 H : 9.30 Br : 22.46 $C_{18}H_{33}O_2Br$ として理論數 C : 59.80 H : 9.21 Br : 22.13)

以上の (A), 及 (B) の兩酸の構造を決定する爲に Armstrong 及 Hilditch[1] 法に

(1) J. soc. chem. Ind. 44, (1925), 180.

依り，各々の methylester を acetone 溶液中で $KMnO_4$ にて酸化した．

兩酸とも何れも常法に依り methylalcohol と濃硫酸で ester とした．

簡單にする爲，操作 及 結果を表記すれば次の如し．

(A) 酸 (oleo-dibromo-stearic acid から得たるもの)

Methylester (30 gr) in acetone

小量の $NaHCO_3$ を加へ，0°C—-5°C に冷却しながら粉狀 $KMnO_4$ を小量宛僅に永久色を呈する迄加へ，濾過する

- acetone 溶液
- 殘留物
  - NaOH 1%溶液にて抽出，洗滌，濾過
  - NaOH 抽出液
  - 殘留物 (MnO_2) 廢棄

HCl 酸性とし，water bath 上で濃縮，ether で抽出

- 水層
  - 極微に oxalic acid の存在を示す
- ether 層
  - 無水硫酸曹達で乾燥，ether を蒸發し，乾燥器中に放置する時多量の結晶を得．methyalcohol から再結する

結晶 (10.5 gr)
m. p. 116—117°C
C : 42.84 H : 6.69 Br : 28.29
$C_{10}H_{17}O_4Br$ として理論數
C : 42.70 H : 6.10 Br : 28.44
$COOHCHBr(CH_2)_7COOH$
α-bromsebacic acid

NaOH 溶液に溶し，water bath 上で熱す．酸性とし多量の ether で抽出する．ether extract を乾燥蒸發，再結

結晶 (收量 80 %)
m. p. 92°C
C : 54.87 H : 8.77
$C_{10}H_{18}O_5$ として理論數
C : 55.01 H : 8.32
$COOHCHOH(CH_2)_7COOH$
α-hydroxysebacic acid

- 一部を常法に從ひ acetic anhydride にて acetylation する

結晶
m. p. 103°C
C : 55.20 H : 8.25 CH_3CO- : 16.25
$C_{10}H_{17}O_5(COCH_3)$ として理論數
C : 55.35 H : 7.75 CH_3CO- : 16.53
$COOHCHO(COCH_3)(CH_2)_7COOH$
α-acetyl-sebacic acid

- 一部を NaOH(2n) に溶し，H_2O_2 にて water bath 上で酸化する．酸化終了後酸性とし ether にて抽出し乾燥，蒸發，得たる結晶を再結

結晶
m. p. 106°C
C : 57.61 H : 8.59
$C_9H_{16}O_4$ として理論數
C : 57.39 H : 8.57
$COOH(CH_2)_7COOH$
azlaic acid

(B) 酸 (elaido-dibromostearic acid から得たるもの)

methyl ester (9.5 gr) in acetone
前表同様にして $KMnO_4$ で酸化する，濾過

acetone 溶液

殘流物
NaOH 1 %液で抽出，洗滌，濾過

NaOH 抽出液

殘留物 (MnO_2) 廢棄

water bath 上で濃縮，Hcl で酸性とし，ether で抽出する

水層
oxalic acid の反應なし，廢棄

ether 層
無水硫酸曹達で乾燥，ether 蒸溜後，乾燥器中に放置する

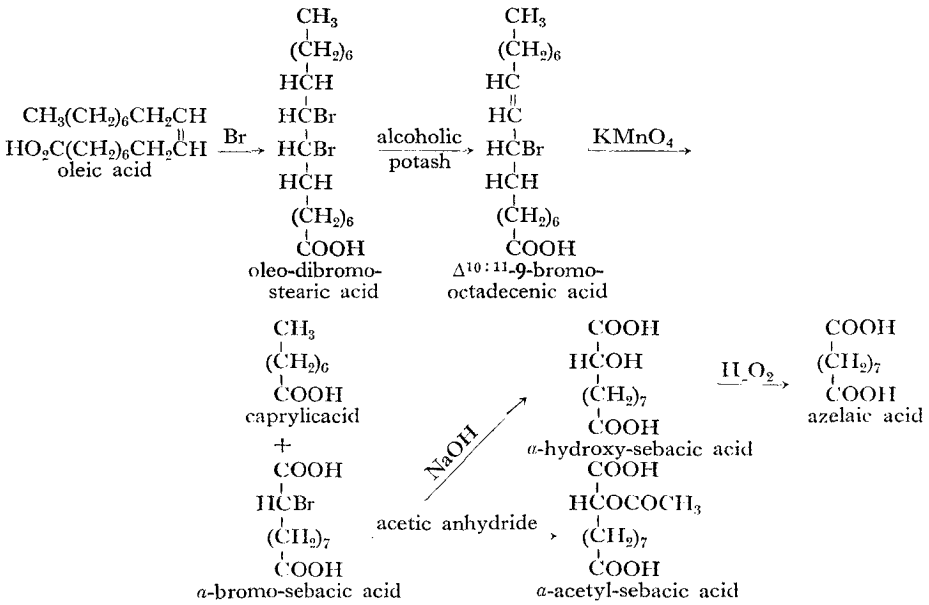
液中に多量の結晶を生じ，液の粘性と結晶多き爲め濾過し得ず
半量宛二部に分つ

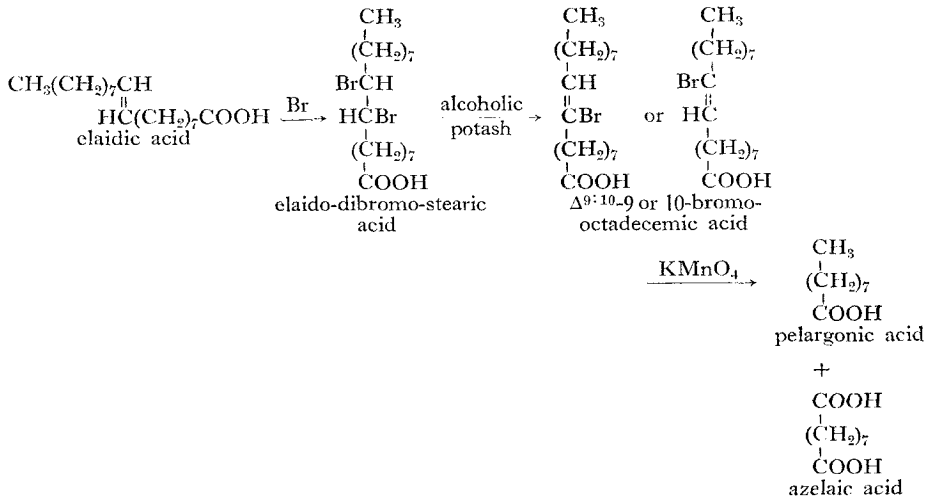
tone plate 上に乾かし，methyl alcohol より再結
結晶 (1.8 gr)
m. p. 105°—106°C
C : 57.12 H : 9.07
$C_9H_{16}O_4$ として理論數
C : 57.39 H : 8.57
$COOH(CH_2)_7COOH$
azelaic acid

低壓にて蒸溜し，蒸溜酸を NaOH にて中和し，$ZnSO_4$ で Zn 鹽とし methyl alcohol より再結
結晶 (4 gr)
m. p. 131°C
Zn : 17.20
$Zn(C_6H_{17}O)_2$ として理論數
Zn : 17.22
$[CH_3(CH_2)_7COO]_2Zn$
Zn-pelargonate

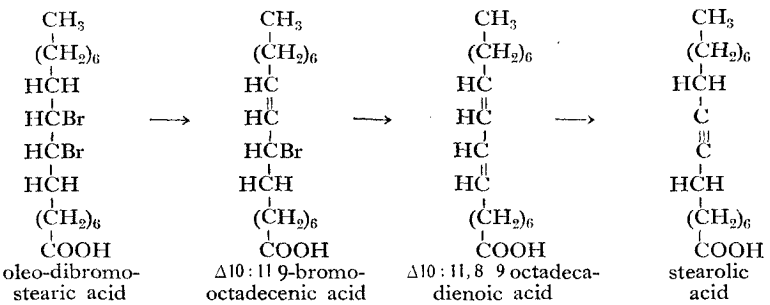
(A) 酸の酸化の表に於いて，α-hydroxysebacic acid から更に acelylate したり又は H_2O_2 で酸化したのは，OH 基の存在と位置とを證明せんが爲である．

以上の結果を綜合して式でかせば次の如し．





oleo- 及 elaido-dibromo-stearic acid に於いて，一分子の HBr は室温で取れ去つて二重結合を作るが，更に第二の HBr は室温で數日放置するも脱離することは認められず，温度の上昇に依つてのみ第二の脱ハロゲン水素作用が進行する．即ち oleo-dibromostearic acid の一分子の HBr が取れ去つたものは 80°—100°C で(8)—(9)の炭素間で第二の脱ハロゲン水素作用が起り，$\Delta^{8:9,\ 10:11}$ octadecadienoic acid となり，140°—150°C で alkali の存在で stearolic acid となることは前講演で報告した如くである．其の機作は次の各階梯となる．

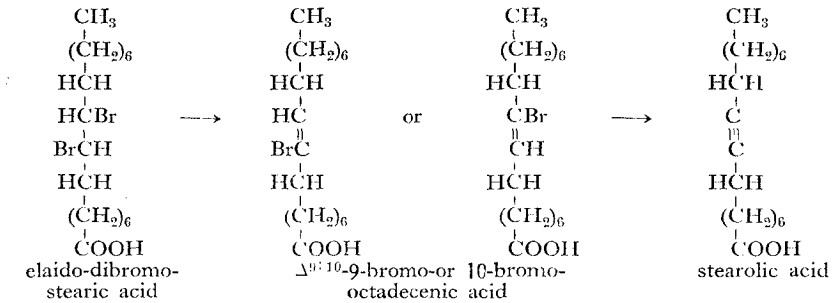


これは stearolic acid が直接に (9)—(10) 間の炭素の脱ハロゲン水素作用にて生成するのではないと云ふ前報告を一層確實に證明するものである．

elaido-dibromo-stearic acid の一分子 HBr の脱離に依つて得られた $\Delta^{9:10}$ 9-or

10-bromo-octadecenic acid から更に一分子 HBr が取り去られる第二の脱ハロゲン水素作用が $\Delta^{10:11}$ 9-bromo-octadecenic acid に比して一層強い抵抗を示すことは第三表及第四表で知られる．即ち 100°C で 10 時間熱するも Br : 13.4 %を保有し($\Delta^{10:11}$ 9-bromo-octadecenic acid は 100°C 10 時間で 0.92 %の Br となる) 170°C に至つて實際上全部の Br が取れ去つたと見做し得，生成物は殆ど總て stearolic acid の結晶である．

これ等の事實よりして其の機作は次の各階梯となる．



elaido-dibromo-stearic acid から stearolic acid が生成するに 170°C の高温を要する爲に，第二の HBr が或ひは (10)—(11) ($\Delta^{9:10}$ 10-bromo-octadecenic acid の際)又は(8)—(9)($\Delta^{9:10}$ 6-bromo-octadecenic acid の際)の炭素間で取れて $\Delta^{9:10,\ 10:11}$ 又は $\Delta^{8:9,\ 9:10}$ の中間酸が出來，直に stearolic acid になる疑を證することは出來なかつたが，第一の HBr が (9)—(10) の間で取れ去つたことは最初に記した (B) 型を elaido-dibromo-stearic acid が採り，oleo-dibromo-stearic acid は (10)—(11) 及 (8)—(9) の間で脱ハロゲン水素作用が起ることから (A) 型を採ると充分に考へられる．

要するに以上の講演は oleo- 及 elaido-dibromo-stearic acid の立體構造を明かにすると同時に halogen 添加物の脱ハロゲン水素作用が cis 及 trans 型で著しい抵抗の差異があること及び脱離の仕方が異ることで二重結合の幾何異性體を區別する方法を示すものである．

研究に當つて所員鈴木教授の御指導を感謝し，研究費の一部を補助されたる帝國學士院に謝意を表す．