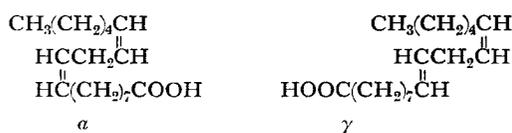


# 不飽和脂肪酸の化學 (第十一報)

## $\beta$ -linoleo-tetrabromostearic acidの立體構造

理學士 丸 山 勉

前數回に涉つて 當研究所講演會にて 報告したる研究に引續いての研究である。即 linolic acid の立體異性體が 理論上4種ある 内  $\alpha$ - 及び  $\gamma$ -linolic acid は 前2報<sup>(1)(2)(3)</sup>にて報告せるが如く



なることを報告した。

今回は 屢,使用した原理 即

“(1) 臭素添加物を alcoholic potash にて處理すると cis 型のものからは 共軛二重結合を生じ trans 型のものからは三重結合を生じる。

(2) 以上二様の dehydrobromination の際 前者の場合は 後者の場合より反應に對する抵抗弱し。<sup>(4)(5)</sup>”

を用ひ、 $\beta$ -linoleotetrabromostearic acid ( $\beta$ -tetrabromide) の立體構造を研究し、 $\beta$ -linolic acid の構造を論ぜんとするものである。

この構造に關しては Y. Inoue & B. Suzuki<sup>(6)</sup>の研究に依り 二重結合2箇の内 中央の二重結合は trans 型であることが證明されたが、他の1箇は 不明の儘である。

材料として 蝸油 (郡是製絲會社製) を用ひ、不鹼化物をアルコールにて抽出後 常

- (1) T. Maruyama & B. Suzuki: Imp. Acad. VIII (1932) 186.
- (2) T. Maruyama: 化研講演集 第3輯 (昭和8年) 87頁.
- (3) 本誌 86頁.
- (4) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. Acad. VII (1931) 379.
- (5) T. Maruyama: 化研講演集 第3輯 (昭和8年) 79頁.
- (6) Y. Inoue & B. Suzuki: Proc. Imp. Acad. VII (1931) 15.

法に従つて鹼化し、總脂肪酸をアルコール鉛鹽法に依つて飽和酸と不飽和酸に分けた。不飽和酸の ether 溶液を氷にて冷却し、常法に従ひ臭素添加をした。この際生じる結晶沈澱を分け去り、ether を蒸溜し去ると褐色、粘稠の粗製品が得られる。この物は低級臭化物を多量に含有する爲に Br の含有量は 45.28% (tetrabromide Br: 53.29%) であつた。β-tetrabromide 液體であるが分解することなしに蒸溜することが出来ない。重金属、アルカロイド等にて鹽を作るも再結に適當な形態とならない。各種 phenacyl ester とする時、結晶する場合もあるが、安心して行ひ得る緩徐なる方法で再び酸として得られる手段が見當らない。

石油エーテルを用ひて分別沈澱をする方法が記載されて居るが、正確に分溜した石油エーテル (bp. 60°C 以下) を用ひたけれども著者の場合には全部溶解して目的を達することが出来なかつた。それ故に著者は種々豫備實驗の結果次の方法により精製した。

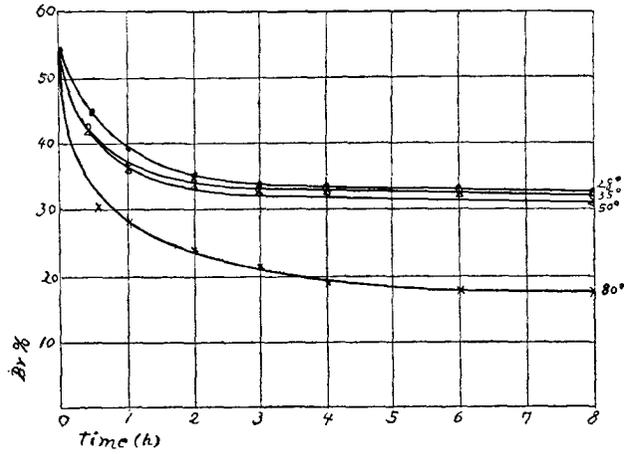
200 gr. の液狀粗製臭化脂肪酸を 4 立の methyl alc. と共に boil すると全部溶解する。暫時冷却放置する時は粘稠液狀體が器底に集る。これを分離し去り、上層の methyl alcohol 溶液から alcohol を 1/4 容迄濃縮し放置すると又器底に液狀酸が集る。これを分ち取り、ethyl alcohol (92%) と共に boil し、放置すれば器底に再び液狀酸が集積する。これを數回 ethyl alcohol (92%) にて分別漏斗内で洗滌し、最後に ether に溶し、無水芒硝にて乾燥し、ether を蒸溜し去り、残留せる酸を低壓乾燥器中にて充分乾燥せしめる。收量 60 gr. Br の含量 53.32%  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  として理論數 53.29%。かくして得た β-tetrabromide も正確に純度を試験する方法がないのは残念であるが止むを得ない。

β-tetrabromide 5 gr. KOH 4.4 gr. absolute alc. 134.2 c.c. を混じり 25°C, 35°C, 50°C, 80°C, 100°C, 120°C, 150°C, に於ける dehydrobromination を前各報の如く研究せる結果は次の如し。定量操作は前各報に同じ。

100°C 以上では封管中で反應させたから時間毎に取出して定量することが出来なかつたので、10 時間の反應結果について實驗した。

β-tetrabromide を debromination して得る β-linolic acid は α, 及び γ-linolic

不飽和脂肪酸の化學



25°C		35°C		50°C		80°C	
時間(時)	Br %						
1/2	45.14	1/2	38.97	1/2	39.98	1/2	28.76
1	38.41	1	35.10	1	34.43	1	26.31
2	34.91	2	34.89	2	32.90	2	22.85
3	33.11	3	34.11	3	32.92	3	20.82
4	33.77	4	33.23	4	32.44	4	17.72
6	33.31	6	32.41	6	32.60	6	17.85
8	33.96	8	32.46	8	31.44	8	16.21
20	33.49	24	32.31	24	32.77	20	16.62

時間 (時)	Br %
100°C 10	7.99
120°C 10	2.94
150°C 10	0.20

acid の stereoisomer 即二重結合は 同じ箇所にあることを 順序として 先づ定めた。

$\beta$ -tetrabromide 15 gr. から 常法に従つて methyl alcohol, zink powder と 硫酸を用ひ debromination をして  $\beta$ -linolic acid の methylester 6.5 gr. を得た。この methylester の分析数は 以下の如し。沃素價: 173.3, 理論數 172.52, 水素價: 157.1, 理論數 159.9, C: 77.11, H: 11.70, 理論數 C: 77.47, H: 11.64。

$\beta$ -linolic acid methylester を alcohol 溶液中で  $\text{KMnO}_4$  にて 酸化した。操作中 Armstrong 及び Hilditch の方法 及び 著者 前 各報の方法を malonic acid を分離

不飽和脂肪酸の化學

する爲に 幾分 變更した點もあるが、大體は 同様なる方針で 操作をしたから 以下に表記する。

methylester (4 gr.) in acetone (65 c.c.)

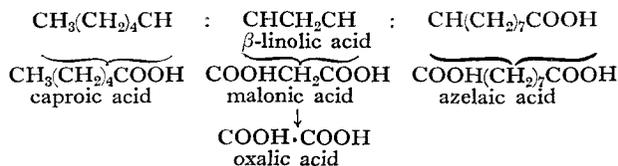
NaHCO<sub>3</sub> の少量を加へ KMnO<sub>4</sub> 12 gr. を少量宛加へて酸化する KMnO<sub>4</sub> の永久色を呈するに及びて酸化を止め acetone を低壓にて蒸溜し去る

MnO<sub>2</sub> 及び 酸化分解生成物

NaOH 1% 温溶液 1 立で抽出し、濃縮して、HCl にて酸性とし、ether にて振盪して 二層に分つ

<p>水層</p> <p>ammonia 性とし CaCl<sub>2</sub> を加へる</p> <p>洗滌 Ca(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 收量 1 gr. Ca-oxalate CaO : 38.46 理 : 38.38</p> <p>濾液 HCl にて酸性とし、アルコールを多量に加へると、多量の無機鹽の沈澱を生じる。濾過し去り、濾液を蒸發乾涸し、充分乾燥後、無水アルコールで抽出し、アルコールを蒸發する時 結晶を生じる。再結する</p> <p>結晶 COOHCH<sub>2</sub>COOH 收量 0.3 gr. malonic acid C : 34.04 H : 6.46 理 C : 34.60 H : 3.88</p>	<p>ether 層</p> <p>ether を蒸溜し去り、steam distillation する</p> <p>蒸溜酸 NaOH にて中和し ZnSO<sub>4</sub> を加へると結晶を生じる、methyl alc. より再結する</p> <p>結晶 Zn(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 收量 1.8 gr. Zn-Caproate mp. 142°C ZnO : 27.76 % 理 : 27.53 %</p> <p>殘留酸 charcoale を用ひ 温湯より再結する</p> <p>結晶 COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH 收量 1.9 gr. azelaic acid mp. 106°C C : 56.99 H : 9.09 理 C : 57.39 H : 8.57</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

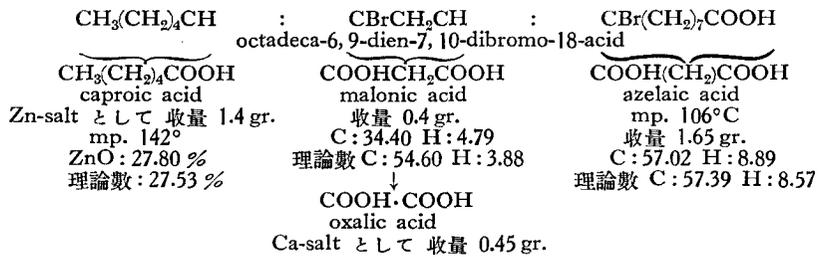
即 酸化分解生成物として oxalic acid, malonic acid, azelaic acid, caproic acid, を得たことより β-linolic acid の構造は 次の如し。



次に段階的 dehydrobromination の 各 階梯に於ける構造について 同様なる酸化分解方法により 研究を進めた。

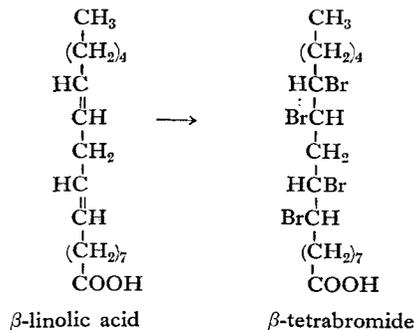
β-tetrabromide (15 gr.) を alcoholic potash (13.2 gr. KOH in 402 c.c. alc.) と混じり 25°C にて 1 時間半 反應せしめ、硫酸にて酸性とし 反應を中止せしめ、alcohol の大部分を蒸溜した。殘部に多量の水を加へ、ether にて振盪して抽出した。ether 抽出液を 無水硫酸曹達にて乾燥し、ether を蒸溜すれば 帶黃褐色の液を得。收量 7.0 gr.

これを hot methyl alc. に溶し, charcoal を用ひて脱色し, 濃縮して冷却放置する時 器底に酸が集る. この操作を 更に 繰返し 微帶黃の精製酸が得られた. Br: 36.51  $C_{18}H_{30}Br_2O_2$  として 理論數 Br: 36.49%, 酸價より計算せる mw. 423.32 理論數 438.08. この酸を methylester として acetone solution 中にて  $KMnO_4$  に依り酸化したが, 操作は全部 既記表と同じなれば略す. 其の結果 同じく oxalic acid, malonic acid, azelaic acid を得た. 即 以下の如し.



この際 Br は -6,9- であるかも知れないことは 前 各報にて 屢論じた通りであるが, 二重結合の位置に關しては 無關係であるから, 著者の研究の目的には 何れであつても 差支へない.

この脱臭化水素作用の結果を見るに  $\beta$ -tetrabromide の Br を添加せる炭素の 互ひの間に dehydrobromination が起つて居る. これは eleo-dibromostearic acid<sup>(7)</sup> の場合に類するものであつて 即  $\beta$ -tetrabromide の Br は 互に trans の位置をとる二組が存在して居ることを示すものである. 従つて  $\beta$ -linolic acid は 下圖の如き 立體構



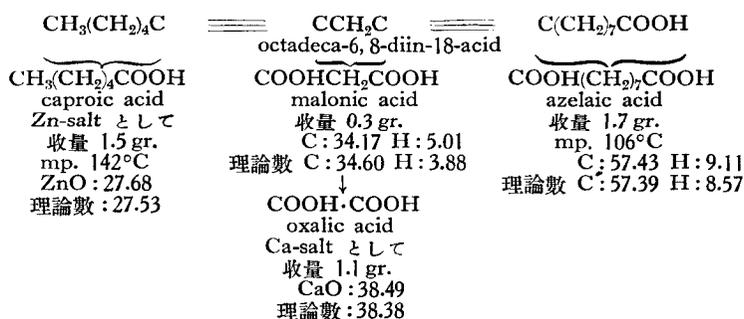
(7) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. Acad. VII (1931) 379.

造を有するものと斷することが出来る。

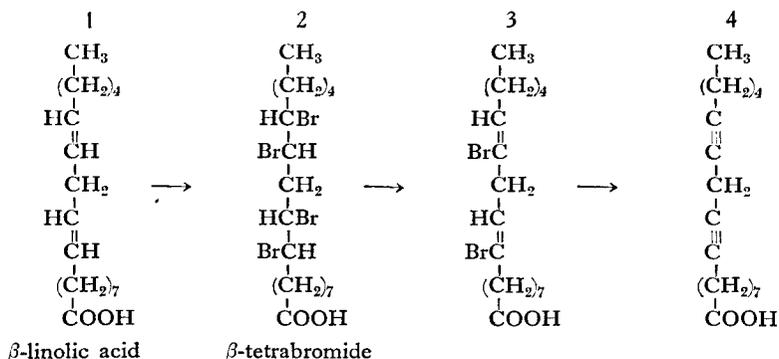
2分子 HBr が脱離したる 以上の酸の 構造のみからしても  $\beta$ -tetrabromide 及び  $\beta$ -linolic acid の立體構造を決定するに充分であるが、更に 全 HBr が脱離した酸の構造も研究した。

$\beta$ -tetrabromide (15 gr.) を alcoholic potash (KOH 13.2 gr. in 402 c.c. alc.) と混じり 150°C に 10 時間熱し、硫酸にて酸性とし 反應を中止せしめ、前例の如く粗製酸を取出し、同様に charcoal を用ひ methyl alcohol により精製した。Br 0% 酸價より計算せる mw. 278.32 理論數  $C_{15}H_{28}O_2$  として 276.22 水素價 312.2 理論數 324.3。

この酸の methylester を上例の如く acetone solution 中にて  $KMnO_4$  にて酸化した。操作全部 前表に同じ。其の結果 caproic acid, oxalic acid, azelaic acid, malonic acid を得た。即 以下の如し。



以上を綜合するに bromination 及び dehydrobromination は次の如く進行す。

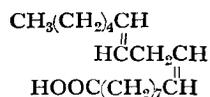


最初に掲げた dehydrobromination の 曲線 及び 其の 表を見るに、段階的 dehy-

drobromination に際し 第4番目に脱離される HBr は elaido-dibromostearic acid<sup>(8)</sup>と同様程度の抵抗を示すが、第3番目の HBr は 100°C 以下で取り去られ比較的抵抗が弱いことを示して居るが、これを既報の  $\alpha$ <sup>(9)</sup>及び  $\gamma$ <sup>(10)</sup>-tetrabromide の第3番目の HBr と比較すると 僅であるが抵抗が強いことが窺はれる。

即この際にも cis 型の場合より trans 型の場合の方が抵抗が強いことが認められるのである。

linolic acid の理論上4種ある立體異性體の内、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、の3種の立體構造を明かにしたが、 $\delta$ が假りに自然界に存在するとすれば trans-cis 即次の構造を有すべきである。



Santiago & West<sup>(11)</sup>が lumbangoil 中から新らしい linolic acid の bromide を得たと稱して居るが果して linolic acid の立體異性體なるや否やは疑問にして、若し linolic acid の立體異性體ならば以上の構造を有する  $\delta$ -linolic acid であらう。

本研究に當つて所員 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對し謝意を表す。

(8) *ibid.*

(9) *loc cit.*

(10) *loc cit.*

(11) Santiago & West: *Philippine J. Sci.* 32 (1927) 41.