

## 不飽和脂肪酸の化學(第十五報)

Erucic acid の geometrical inversion に就いて

理學士 丸 山 勉

不飽和脂肪酸及びそれ等にて構成されて居る脂肪の研究に際し、臭素を添加し、又臭素添加物から脱臭素を行ふ操作は、定性、定量、分離、精製等に関して廣く用ひられる最も重要な操作である。特に不飽和酸の臭素添加物は、其の不飽和酸の鑑識の有力なる一手段として遍ねく使用されて居るのは周知の通りである。即ち一定の臭素添加物を得る時は、その結果より逆に原不飽和酸を推論するのである。この推論は一個の不飽和酸より一個の臭素添加物を生じると云ふ前提でなければ意味をなさない。若し臭素添加の爲に立體的異性化が起ると云ふことになれば、臭化法に依る生體成分として不飽和脂肪酸研究の文獻は再吟味して見なければならぬ。又脱臭素作用も同様であつて、一種の臭化物から二種以上の脂肪酸の異性體が生ずると云ふことになれば、我々がこの方法にて精製され得たりと信じて居る遊離酸も實は混合物であつて、従つてそれから誘導された諸研究、推論も再検討して見なければならぬ。然るに不飽和脂肪酸は臭素添加或は脱臭素の場合に異性化を生じる事實は既に二—三文獻に記載されて居る。即ち Erdmann & Bedford<sup>(1)</sup>は  $\alpha$ -linolic acid の臭素添加又は脱臭素に於いて、後者の場合に  $\beta$ -linolic acid を生ずることを報告して居る。F. L. Smith & A. P. West<sup>(2)</sup>は lumbang oil の linolenic acid が臭素化及び脱臭素化にて異性化を起すことを推論して居る。K. Takahashi<sup>(3)</sup>は糖油中の linolic acid の臭素添加及び脱臭素作用にて異性化が生じるとして居る。以上の諸研究に使用せる材料の酸は臭化物として分離生成し、脱臭素作用に依り遊離の液狀酸として取扱つて居るものである。従つて材料の遊離酸は既に異性體の混合物であるかも知れない。脱臭素して得たる遊離酸を更に精製する目的で、酸自體又は其の methylester を蒸溜せんとするも高級脂肪酸の如き高分子量の高沸點のものが容易に完全に分溜し來るとは考へられない。たとへ精製され、純粹となつて居たとしても、その純粹度を證明する方法がない。

又 linolenic acid 又は linolic acid の如く其の異性體中に臭化物として液狀物が存在することは、其のものゝ明確な identification の方法がない爲に geometrical inversion の研究を充分

(1) Erdmann &amp; Bedford: Ber. (1909) 1328

: Z. Physiol. chem. 69 (1910) 76

: Z. Physiol. chem. 74 (1911) 180

(2) F. L. Smith &amp; A. P. West: Phylippine J. Sci. 32 (1927) 297

: C. A. 21 (1927) 2259

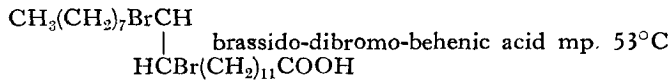
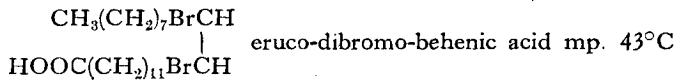
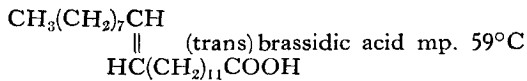
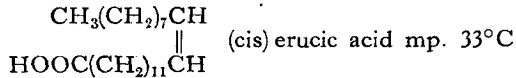
(3) K. Takahashi: 日化. 40 (1919) 232

に遂行することを妨げる。故に geometrical inversion が臭素添加の際に生じるや 又は脱臭の際に生じるやを明確にする爲には 次の条件の脂肪酸を使用して 實驗しなければならない。

(1) 遊離脂肪酸及び其の立體異性體の純粹單一なものが得られ 且つ混合物から各々を分離 identify し得ること。

(2) 各異性體の臭化物の純粹なものが得られ且つ混合物から各々を identify し得ること。

これ等の条件に適する高級不飽和脂肪酸として 著者は erucic acid を用ひた。即各異性體及び其の臭化物は別表の如く結晶であつて分離、精製、identification を容易に行ひ得るものである。



**Erucic acid の臭素添加** Erucic acid [W. Kimura の方法に従ひ菜種油から酸性加里鹽として分離し それより作つたるものであつて mp. 33°C 沃素價 74.96 理 75.00] 4g を metallic Na にて乾燥精製した ether に溶し 氷にて冷却しながら よく攪拌しつゝ Br (市販品を蒸溜したるもの) を滴下した。Br に依る着色充分なるに至つて滴下を止め 一夜冷蔵庫中に放置してよく洗滌し 過剰に存在せる Br を除き 更に水にて數回洗滌して後 無水硫酸曹達を加へ 一夜放置して 乾燥せしむ。硫酸曹達を濾過し去り ether 溶液より ether を全部蒸發し 残れる結晶を乾燥器中で充分乾燥した。收量 5.63g(理 5.88g) mp. 41°C Br : 31.88 (C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> として Br : 32.07)

この臭化物 5.3g を 95% alcohol 50 cc. に溶し分別結晶を行つた。其の結果は以下の表に示す如くであつた。

fraction	收量	mp.	Br %
1	1.42 g	43°C	32.06
2	2.30 g	43°C	32.00
3	1.10 g	43°C	32.10
殘部	0.41 g	28°C	23.89

三部分は何れも eruco-dibromo-behenic acid であることを示して居るが最後の部分は mp. 甚だ低く 同時に Br の含有量も低い。このものをエーテルに溶し 再臭素添加を前記同様の操

作で行ふと mp. 43°C Br: 31.90%のものとなるから、最後の部分は erucic acid と臭化物との混合物であることが知られる。

臭素添加にては eruco-dibromo-behenic acid のみ得られ brassido-dibromo-behenic acid は検出されなかつた。即ち geometrical inversion が生じなかつたことが知れる。

**Eruco-dibromo-behenic acid の脱臭素**

Eruco-dibromo-behenic acid 7 g (mp. 43°C Br: 31.89 理 32.07) を methylalc. 30 cc. に温めて溶し 亜鉛粉 3.5 g を加へると 發熱して水素を發生する。水素發生が止むに至つて water bath 上で温めながら HCl gas を溶せる methylalcohol (5 n) 10.5 cc. を滴加する。後更に一時間 water bath 上で boil せしむ。

冷却後水 100 cc. を加へ petroleum ether (69.70°C 以下) にて抽出する。この抽出液から petroleum ether を蒸發した残留物は methylester であるからこれを alcoholic potash にて常法により鹼化し 遊離酸を分離した。この遊離酸を無水 alcohol 30°C に溶し氷庫中に放置すると erucic acid の特徴ある長針狀の結晶と混じて 板晶の結晶が析出した。これを其の儘 13°C - 15°C (實驗當時の平均室温) に數日放置すると 針狀結晶は溶け去り 板狀結晶のみが残る。收量 Ca 0.25 g mp. 54°C これを更に無水アルコール 5 cc. に溶し再結した。mp. 59—60°C であつて brassidic acid の標準品との混合にて mp. 降下せず。即ち brassidic acid である。

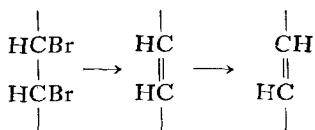
著者は從來脱臭素操作に當つて操作の簡易である爲に 常に conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を methyl alcohol に溶したものを methyl alcoholic HCl の代りに用ひて居たから H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に依る脱臭素を行つて見た。即ち methyl alcoholic HCl (5 n) の代りに conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 cc. を methyl 60 cc. に混じた割合のものを使用した。操作は全部同様であつて 其の結果も同様に brassidic acid が生成された。收量 ca. 0.1 g mp. 59.5°C

即ち臭素添加に際しては geometrical inversion を惹起せず、脱臭素作用の際に geometrical inversion が起ることが知られる。

この脱臭素作用の際の inversion は更に數段に分けて考へることが出来る。

**Erucic acid の酸に依る處理**

次式に示すが如く eruco-dibromo-behenic acid を酸及び Zn-Powder にて脱臭素する際に 先づ脱臭素作用が起り、一度 erucic acid が出來て後にこれが第二次的に inversion をして brassidic acid に轉化すること 即ち erucic acid の酸に依る轉化が考へられる。



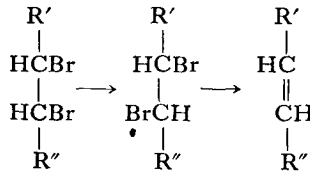
maleic acid, angelic acid は 加熱によつても亦 halogen 乃至 halogenic acid にても inversion を生じるのは廣く知られて居る事實である。又高級不飽和脂肪酸は硝酸又は

亞硝酸の爲に geometrical inversion が惹起せられる。

しかしながら erucic acid は前述した脱臭素反応の場合と同じ条件で 同じ割合に methyl alcohol + HCl (又は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を加へて 8 時間湯煎上で温めたが brassidic acid は検出されなかつた。

**Eruco-dibromo-behenic acid の酸に依る處理.**

次式に示すが如く Eruco-dibromobehenic acid の臭素が結び附く炭素は不齋炭素である爲に脱臭素作用が起る以前に酸の爲に optical inversion を先づ惹起して 然る後に脱臭素作用が起り brassidic acid が出来る道程も考へられる。



實驗に當つて脱臭素反応の際の如く methyl alcohol + HCl (又は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を用ひることが出来ない。何となれば methyl ester を形成し identification 遊離酸を得る爲に加

水分解をしなければならない。加水分解に當つて alcoholic potash を用ひる時は加水分解と同時に臭化物から臭素を HBr として脱却する作用があるからである。その爲に溶媒として醋酸を用ひ これに HCl 又は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を脱臭素反応の場合と同じ割合に加へ 湯煎上で熱した。10 時間後石油エーテルで遊離酸を抽出し 石油エーテルを蒸發した殘留物を 95% alcohol から三部分の分別結晶を行つたが、何れも eruco-dibromo-behenic acid であつた。結果は次表に示すが如し。

HCl の場合

4 g の eruco-dibromo-behenic acid を用ふ。

	mp.	Br %	收量
第一部分	43°C	32.12	2.1 g
第二部分	43°C	32.22	1.1 g
第三部分(殘部)	43°C	32.11	0.5 g
			3.7 g

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の場合

	mp.	Br %	收量
第一部分	43°C	32.37	2.2 g
第二部分	43°C	32.60	0.8 g
第三部分(殘部)	43°C	32.26	0.4 g
			3.4 g

即ち eruco-dibromo-behenic acid は酸にて熱するも inversion を起さない。

故に brassidic acid が eruco-dibromo-behenic acid から出来るのは脱臭素作用自身に其の原因があるのであらう。

以上要するに erucic acid は臭素添加にては geometrical inversion を惹起せず、脱臭素反応の際に isomer が生じることが明瞭に知られる。

この結果を其儘 linolic acid 又は linolenic acid 等の高度不飽和酸の場合に適用することは同一分子内に於ける數多い不飽和點のお互ひの關係から來る複雑性が考へられて 幾分不安なきを得ないが 同時に可なり確かな暗示を與へるものと信じ 油脂研究上影響少からざるを思ひ報告した次第である。

終に當つて所員鈴木文助教授の御指導を感謝する。