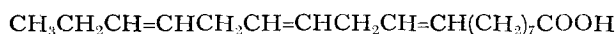


不飽和脂肪酸の化學 (第十二報)

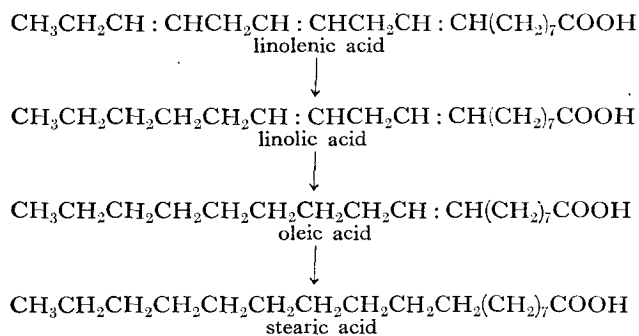
リノレン酸六臭化物の立體構造

理 學 士 丸 山 勉

リノレン酸中に存在して居る三箇の二重結合は Hilditch & Vidyarthi,⁽¹⁾ Bauer & Ermann⁽²⁾ 及び Vander Veen⁽³⁾ 等に依つて研究せられ、何れも下式の如きであることに一致して居る。



Y. Inoue & B. Suzuki⁽⁴⁾ は Pd-black を觸媒とし decalin 又は tetralin を水素給源體兼溶媒とした部分的還元法をリノレン酸に適用して、上記の結果と一致することを確認したと同時に、還元によつて *α*-linolic acid 及び oleic acid が得られたことから酸基に近い方の二箇の二重結合は *cis* 型であることを下記の順序に従つて證明した。



しかし該方法では CH_3 基に近い二重結合の立體的構造は知ることが出来なかつた。

著者は既に報告した oleic acid⁽⁵⁾⁽⁶⁾ 及び linolic acid⁽⁷⁾⁽⁸⁾ の各異性體の立體構造の研究に用ひた臭化物の脱臭化水素作用を linolenic acid hexabromide に適用し linolenic acid 及び其の臭化物の立體構造の全貌を明かにせんと企てたのである。

linolenic acid hexabromide の脱臭化水素作用

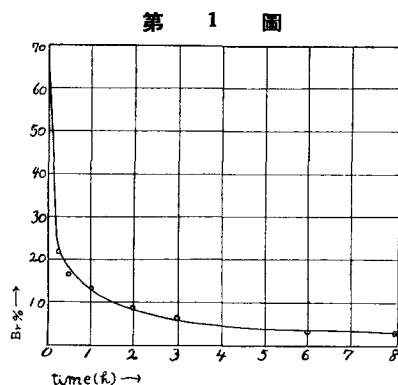
linolenic acid hexabromide 5 g (大豆油より常法に従つて調製した臭化物であつて mp. 177° C, Br: 63.42 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Br}_6\text{O}_2$ として理論數 63.28 %) を alcoholic potash (10.3 g KOH in 316 cc. alcohol) に加へ 80°C に保つた。

linolenic hexabromide は溶解度甚少い爲に oleic acid 及び linolic acid 等の臭化物の際に於けるが如き比較的低温度に於ける現象を調査することが出来なかつた。それで段階的脱臭

化水素反應を極めることが出来なかつた。

各時間毎に反應液の少量宛を pipette にて取出し、稀硫酸中に注ぎ、エーテルにて遊離酸を抽出し、エーテル溶液を無水芒硝にて乾燥せしめて後 ether を蒸發して得る殘留物を數日乾燥し、Stephano-Bacon 法に據つて其の中に含有せられて居る臭素を定量した。其の結果は次表及び次圖の如し。

時間	Br %
0	63.42
0.25	21.25
0.5	16.92
1	13.81
2	8.91
3	6.08
4	4.55
6	2.43
8	2.67
20	2.73



100° にて 10 時間反應せしめたるものは定量出來ざる程度の臭素を検出したに止まるから實際は全部脱去したとすることが出来る。この際は封管中で反應せしめたから、時間毎の測定は出来なかつた。

即ち 80°C 15 分に於いて既に 5 原子の臭素が HBr として脱却して仕舞つて居る。又 100° に於いて全部がなくなつて居る。かくの如く比較的低温にて容易に全臭素が脱却されることは著者の前各報⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の経験よりして二重結合は何れも cis 型であることが豫想し得られる。

臭素理論含有量		全部 Br が脱却した酸 (15 gr の hexabromide を用ひて約 6 gr を得) を温 methylalcohol に溶し、活性炭を用ひて過濾し、冷却すると器底に微黄色の粘狀酸が得られる。この精製法を繰返して精製した。其の結果は精製酸は Br : 0 % mol. w. (calc. from acid value) 275.1 (C ₁₈ H ₂₄ O ₂ として理論數 272.18), 水素價 200.7 (理論數, 但し F ₆ として 493.8), C : 79.66 H : 7.07 (理論數 C : 79.28 H : 8.88) であつた。
	Br %	
C ₁₈ H ₃₀ Br ₆ O ₂	63.28	
C ₁₈ H ₂₉ Br ₅ O ₂	59.04	
C ₁₈ H ₂₈ Br ₄ O ₂	53.65	
C ₁₈ H ₂₇ Br ₃ O ₂	46.56	
C ₁₈ H ₂₆ Br ₂ O ₂	36.83	
C ₁₈ H ₂₅ BrO ₂	22.63	

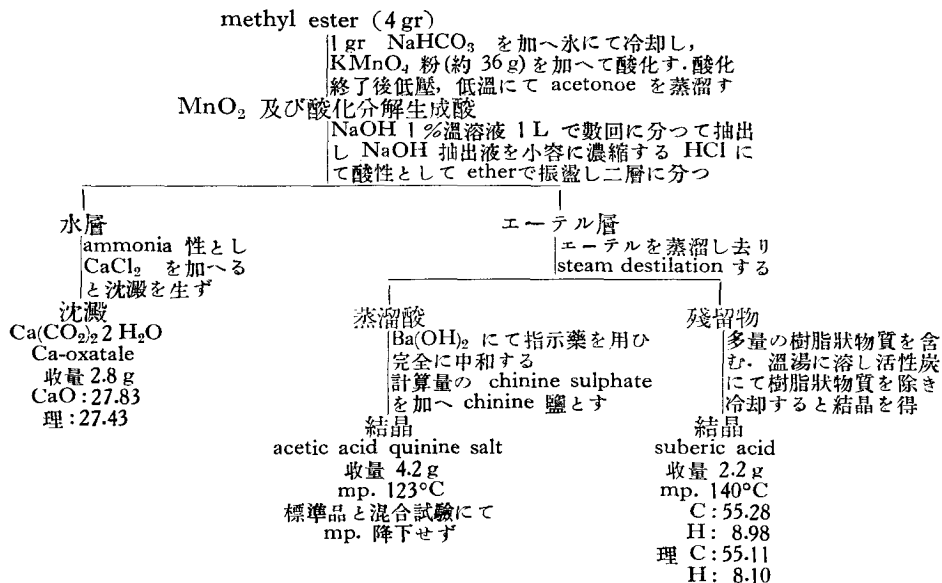
分子量は略理論數と一致して居るが、水素價が非常に低い。酸價から計算せる分子量は分子量自體を示すものではなく酸基の量を示すものであるから二重結合のみが一部重合したことを示して居るのである。

この酸の二重結合の位置を知る爲に其の methyl ester を酸化して見た。

methyl ester の酸化

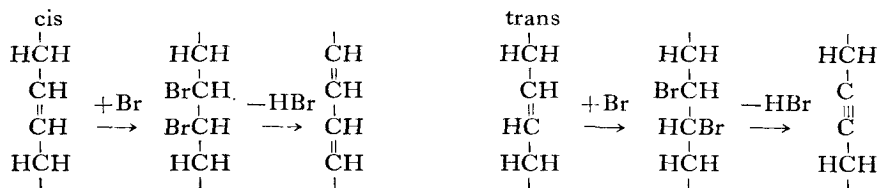
常法に従ひ methyl alcohol 及び conc. H_2SO_4 を用ひて methyl ester とし acetone に溶し KMnO_4 で酸化した。

其の結果を表記すれば次の如し。

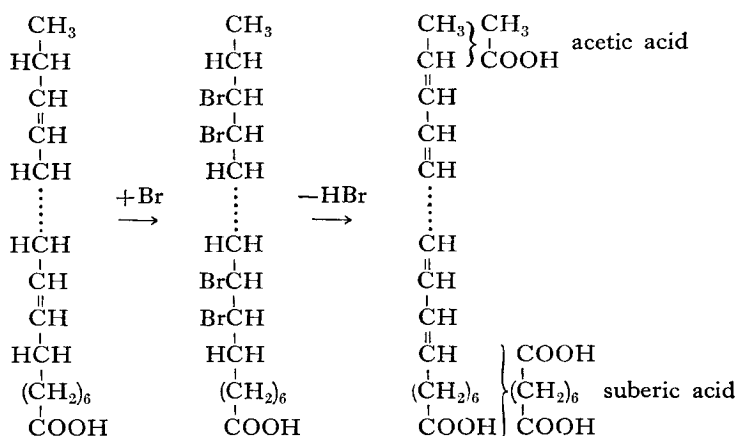


・分解物として suberic acid, acetic acid 及び oxalic acid を得た。

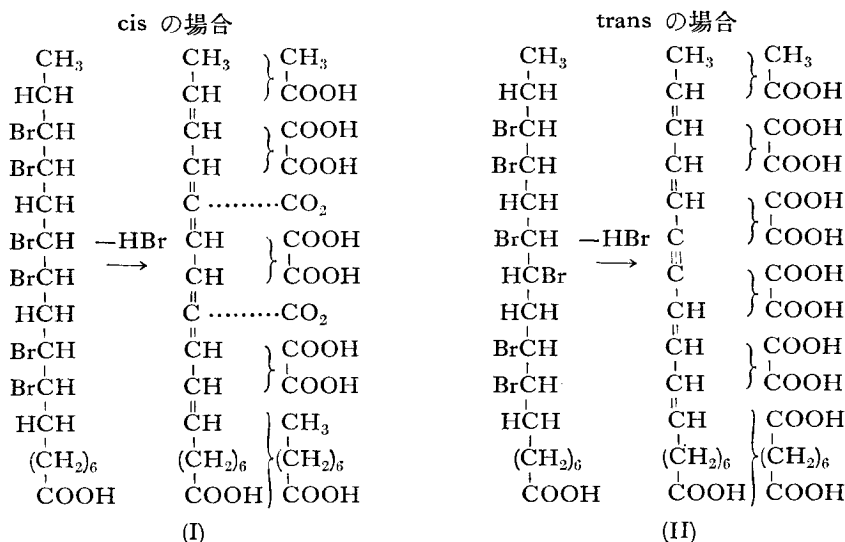
著者の在來の研究に依る principle 即ち cis 又は trans 型の二重結合に臭素を添加したるものを alcoholic potash で處理すると前者より共軛二重結合を、後者よりは三重結合を得る



principle に従へば acetic acid 及び suberic acid を得たることは三箇の二重結合中兩端の二箇は cis 型であることを示すものである。即ち次式の如し。



中央の二重結合の立體的構造はこれでは不明である。中央の二重結合が cis である場合及び trans である場合の臭素添加，脱臭化水素反応及び其の酸化を式に據つて考察して見ると次の如くなる。



兩者の酸化せる結果を比較すると oxalic acid の生成量が異り，又前者よりは CO_2 を發生するが，後者からは發生されることが豫想される。實際實驗に當つて酸化作用は定量的に進行せず，幾分樹脂様物質を生成する爲に oxalic acid の生成量から區別することは出来なかつた。

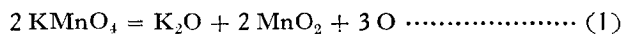
trans 型の場合の酸化に於いては malonic acid 等の如く二次的酸化にて炭酸瓦斯を發生する物質を生成しないことが豫想出来るから，炭酸瓦斯發生の有無にて其の何れであるかを決定せんとした。

炭酸瓦斯検出についての豫備實驗

酸化に依る炭酸瓦斯の發生に當つて、溶劑としての acetone、酸化分解生成物たる oxalic acid, acetic acid, suberic acid 及び共軛二重結合が著者の豫想せるが如く、絶対に炭酸瓦斯を發生しないと速斷することが出来ない。

豫想せざる側反應又は二次的反應にて炭酸瓦斯を發生するかも知れない。それ故に各の場合に於いて炭酸瓦斯を發生するや否やを豫備實驗として實驗的に調査した。

著者の使用した Armstrong & Hilditch の酸化方法は acetone 溶液中に少量の NaHCO_3 を加へるのである。しかしながら NaHCO_3 を添加することは CO_2 の檢出を不可能ならしめる。 NaHCO_3 を添加するのは酸化にて分解されて出來た酸の爲に酸性となるを防ぐ目的であるが、二重結合を酸化して二個の carboxylic acid が出來る時、過マンガン酸加里の分解にて生ずる加里の量が carboxylic acid を中和して餘りあることは次式に示す如くであるから NaHCO_3 を添加しなくとも酸性となる恐れはない。



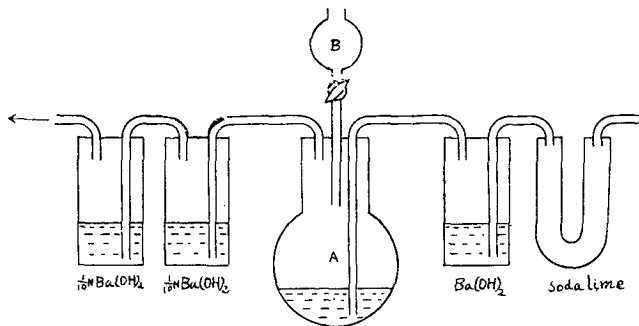
4原子の酸素に對して $8/3k$ が出來、中和に要するの $2k$ であるから $2/3k$ の餘剰を生じる。

實驗の結果も反應後は常にアルカリ性であつた。

實驗は圖の如き裝置を用ひて行つた。

NaHCO_3 を加へずして被試験物を acetone に溶し KMnO_4 を加へ Armstrong Hilditch 法の如く酸化操作を行つた。以下各項に記せる物質を圖中 (A) 中に移し、(B) より稀鹽酸を滴下せしめ矢の方向にポンプにて吸引し、(A) 中に發生せる CO_2 を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ に吸収せしめた。

第 2 圖



(a) oxalic acid

oxalic acid はアルカリ性乃至中性では酸化されずとせられて居る。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾しかし詳しい記載がないから著者はこの點を先づ實驗的に明かにせんとした。

アルカリ性乃至中性にても KMnO_4 と長時間の反應の結果幾分酸化されることが滴定法で知られた。(acetic acid 及び oxalic acid の酸化については附記を参照さるべし)しかしながら極めて微々たるものであるから、著者の目的を妨害しない。即ち K-oxalate (2 g) を acetone (80 % 100 cc.) に加へ(勿論全部は溶解せず、其儘にして)粉狀 KMnO_4 の少量を加へ室温にて4時間攪拌した。僅かに MnO_2 の沈澱が認められた。濾過し、濾液を ammonia 性として CaCl_2 を加へ oxalic acid 及び若し出来て居るかと思へられる炭酸瓦斯を Ca-salt として沈澱せしむ。Ca-鹽を濾過して分ち、充分よく洗滌した後前記の装置中で CO_2 の檢出を行つたが、認め得べき BaCO_3 の沈澱が出来なかつた。

(2) acetic acid

acetic acid は alkali sol. (N) 中にて 100° — 120° にても KMnO_4 により酸化されない。⁽¹⁴⁾ conc. KMnO_4 sol. のアルカリ性溶液にては加熱にて oxalic acid となる。⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ 著者の實驗では氷にて冷却し、アルカリ性も非常に稀薄な状態で取扱ふのであるから酸化される恐れはない。後に附記せる實驗が示す如くである。

(3) acetone

acetone が著者の實驗の條件にて酸化されないことは既報⁽¹⁸⁾せる如くである。

(4) suberic acid

suberic acid (1 g) を acetone 100 cc. に溶し少量の KMnO_4 を加へ、室温にて4時間攪拌した。僅に MnO_2 が器底に附するを認めた。濾過し、濾液を ammonia 性とし、 CaCl_2 を加へ suberic acid 及び或は生成されて居るかと思へられる CO_2 を Ca-鹽として沈澱せしめ、洗滌して前圖の装置に移し、 CO_2 の發生如何を驗したが、 Ba(OH)_2 溶液中に認め得べき沈澱を生じなかつた。

(5) conjugated double bond

conjugated double bond は酸化されて oxalic acid となるのみでなく、或は oxalic acid となる以前に side reaction の爲に他の酸化過程に依つて CO_2 を發生するかも知れないことを考へに入れなければならない。

conjugated double bond としては既に報告せる研究⁽¹⁹⁾に於いて作製せる sorbic acid を用ひた。

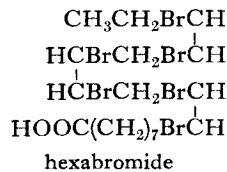
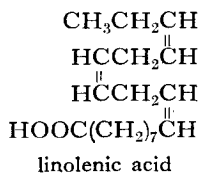
sorbic acid (1 g) から常法に従つて作製した methyl ester を acetone (30 cc.) に溶し、氷にて冷却しながら攪拌して粉狀 KMnO_4 (ca. 6.6 g) を加へた。acetone を低壓低温にて蒸發し去り、殘留物を温湯にて抽出し、抽出液を 50 cc. 程に濃縮して前圖の装置に移し、 CO_2 の發生の如何を試みた結果、 Ba(OH)_2 液は極く僅に混濁するを認めたのみであつた。後項に記するが如くこの程度の CO_2 の發生は著者の目的を妨害する程度のものではない。

linolic acid hexabromide の全部の Br が脱却したる酸の酸化に依る CO₂ の發生

linolic acid hexabromide の脱臭化水素作用の項に記せるが如く調製した酸の methylester (1 g) を acetone (50 cc.) に溶し氷にて冷却しながら攪拌し、粉狀 KMnO₄ (7.3 g) を添加した。acetone を低温、低壓にて蒸溜し去り、残留物を温湯にて抽出し、抽出液を 50 cc. に濃縮して前圖の裝置 (A) に移し CO₂ の發生を驗す。然る時 Ba(OH)₂ 溶液中に多量に BaCO₃ の沈澱を生じた。これを定量せるに CO₂ として 0.23 gr であつた。

この際の CO₂ は勿論定量的に論することは出来ないが、定性的に前述の (I) の式に相當することが知られる。

以上の諸實驗から考察して linolenic acid の三個の二重結合は何れも cis であり、其の構造及び六臭化物は次の如き式として記せらるべきものである。



附 記

KMnO₄ の中性乃至アルカリ性に就いて acetic acid 及び oxalic acid に對する作用

(1) acetic acid

Iodometry に依り KMnO₄ の消費量を測定した。使用せる KMnO₄ solution は其の 10 cc. が thiosulphate (1/10 n) 7.0 cc. に相當するものである。

次の如き各條件にて醋酸が酸化されるや否やを驗した。

- (1) 上記濃度の KMnO₄ 10 cc. に K-acetate 1 g を溶解したるもの。
- (2) KMnO₄ 10 cc. に K-acetate 1 g を溶し、1/10 n NaOH 3 cc. を加へたるもの。
- (3) 醋酸 1 cc. を KMnO₄ 10 cc. に加へたるもの。

各を氷室内に 6 時間放置し Iodometry にて thiosulphate 1/10 n にて滴定した。

(1) thiosulphate cc.	(2) thiosulphate cc.	(3) thiosulphate cc.
7.0	7.0	6.3
7.0	7.0	6.1
7.0	7.0	6.6

但し 3 の場合は KMnO₄ 溶液が幾分變色せるを以て滴定を待つ迄もなく變化が起つたことがうかゞへる。

但し醋酸と KMnO₄ 溶液を混じた直後にては滴定に依つて何等變化を示さないことが知られる。即ち

thiosulphate cc.

7.0

7.0

7.0

要するに醋酸は中性乃至アルカリ性では KMnO_4 にて酸化されず、酸性にて直に酸化されないが時間の経過と共に緩徐なる酸化を受ける。

(2) oxalic acid

次の如き條件にて oxalic acid が酸化されるや否やを驗した。

(1) K-oxalate 1 g を 10 cc. KMnO_4 に溶したるもの。

(2) K-oxalate 1 g を 10 cc. KMnO_4 に溶し 1/10 NaOH を加へたるもの。

各、を 6 時間氷室内にて放置して後滴定する。

(1) thiosulphate cc.

5.0

5.2

5.3

(2) thiosulphate cc.

5.3

5.3

5.2

即ち oxalic acid は中性乃至アルカリ性にて長時間中に僅かなれども酸化されるものである。

尚この實驗に際して被酸化物が共存する際 KMnO_4 を iodometry に依つて定量し得ることを實驗的に確めたが直接本文に關係なければ略す。

終りに臨んで本研究に當り所員鈴木文助教授の御指導を感謝す。

(第 5 回京都講演會に於て發表)

文 獻

(1) Hilditch & Vidyarthi: Proc. Roy. Soc. 122 (A) (1929) 563.

(2) Bauer & Erdmann: chem. Umschau d. Fett etc. 37 (1930) 241.

(3) Van der Veen: ibid. 38 (1931) 89.

(4) Y. Inoue & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. 7 (1931) 375.

(5) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VII (1931) 265.

(6) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VIII (1932) 397.

(7) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VIII (1932) 186.

(8) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VIII (1932) 486.

(9)=(6)

(10)=(7)

(11) Pean de Saint Gelles: A. ch. [3] 55, 387.

(12) Hoogewerff: Ber. 11, 1206.

(13) Benedict & Zigmondy: ch. Z. 9, 976.

(14) Dennis: Amm. chem. Soc. 38, 572.

(15) Berthelot: Bl [2] 8, 392: A. ch. [4] 15, 318.

(16) Lossen: A. 148, 175.

(17) Margulies: M. 15, 275.

(18) T. Maruyama: 化研講演集第三輯(昭和八年) 77 頁.

(19) T. Maruyama: ibid. 75 頁.