

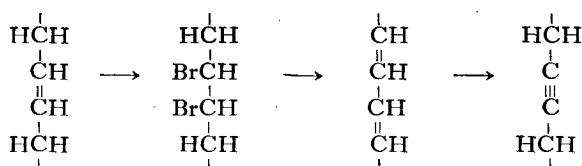
不飽和脂肪酸の研究 (第十六報)

共軛二重結合の三重結合への轉移に就いて

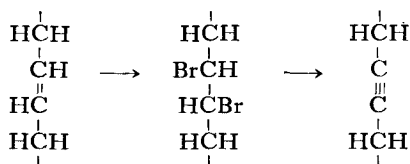
理 學 士 丸 山 勉

今迄數回に涉つて報告した不飽和脂肪酸の立體構造の決定について、下式に示すが如き方法
を採つて來た。

cis の場合



trans の場合



cis の二重結合の場合は halogen を添加した halide を alcoholic potash で處理すると、
共軛二重結合が先づ中間に生じて後に三重結合となるも trans の場合は然らずして直接に三重
結合となる。即ち halide の alcoholic potash の處理に依る結果、共軛二重結合が出来るか又
は三重結合が出来るかを、元來存して居た二重結合の立體構造を定める方法とした。

既報告研究中の 1, 2 例を述べると次の如し。oleic acid-dibromide⁽¹⁾ (oleo-dibromo-stearic
acid) を alcoholic potash で處理すれば、100° 以内で共軛二重結合を有する酸が得られ elaidic
acid dibromide (elaido-dibromo-stearic acid) は 140° 前後に至る迄 Br が全部脱却せず 140°
以上にて全部の Br が脱離すると同時に三重結合の stearolic acid が出來た。

又 erucic acid⁽²⁾ 及び brassidic acid の場合も同様に前者よりは共軛二重結合が得られたが、
後者からは直接三重結合を有する behenolic acid が得られた。その他この方法で linolic acid
⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ の三種の立體異性體及び linolenic acid⁽⁷⁾ (hexabromide として mp. 182°C) 等の立
體構造を決定した。

以上の内に於いて oleic acid 及び erucic acid の場合其の臭化物を alcoholic potash にて
處理する際以上の如く各々より共軛二重結合を有する酸が得られたが、其の酸を更に alcoholic

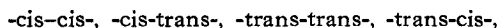
potash 中にて比較的高温で熱すると三重結合に轉移することが認められた。即ち前者の場合では stearolic acid となり、後者の場合では behenolic acid となつたのであつた。

sorbic acid⁽¹¹⁾ の場合にもかゝる現象が認められることを概に報告した。下式の如し。



近來共軛二重結合特に polyene として存在する天然化合物の研究、例へば色素、ビタミン A、ゴム等の研究が異常なる發展をなしつゝあるに際し、この轉移現象が如何なる形態に於いて惹起するやを數種の共軛二重結合を有する化合物を合成して實驗した結果を報告せんとするものである。

共軛二重結合を有する化合物を取扱ふに當り、先づ其の二重結合の立體的性質を吟味しなければならぬ。即ち一組の共軛二重結合は一般に下記の如く四箇の立體異性體の存在が可能である。

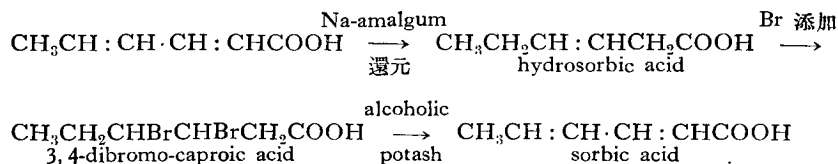


一般に共軛二重結合の合成に際して多くは aldehyde 基と methyl 基の脱水的縮合を利用して居る。著者の合成せる數種の共軛二重結合を有する化合物は α -位置に二重結合を有する aldehyde 例へば trans-form である cinnamic aldehyde⁽⁸⁾, crotonic aldehyde⁽⁹⁾ 等と methyl 基との縮合であるから aldehyde に元來存して居る二重結合は trans であることは自明である。同時に縮合して來た二重結合は trans であるのが一般の例であるから恐らくは -trans-trans- 共軛二重結合が合成されるのであらうと考へられる。

Crotonic aldehyde と methyl 基の縮合して生ぜるが sorbic acid⁽¹⁰⁾ trans-trans であることは既に證明されて居る。

sorbic acid の共軛二重結合が三重結合に轉移することは既に報告せる處であり、從つて trans-trans の共軛二重結合が轉移を生ずることが知られるが同時に oleo-dibromo-stearic acid 又は eruco-dibromo-behenic acid を alcoholic potash にて處理して得た共軛二重結合が trans-trans であることが sorbic acid についての研究から類推することが出来る。

sorbic acid を Na-amalgam にて還元して得たる hydrosorbic acid⁽¹¹⁾ を臭素化して出来る 3,4-dibromo-caproic acid を alcoholic potash にて處理すると再び sorbic acid⁽¹²⁾ が出来る。

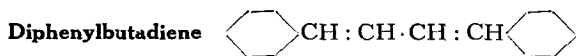


即ち共軛二重結合が出来ることから 3,4-dibromo-caproic acid 或は hydrosorbic acid は cis form であると考へられるから oleo-dibromo-stearic acid 或は eruco-dibromo-behenic acid か

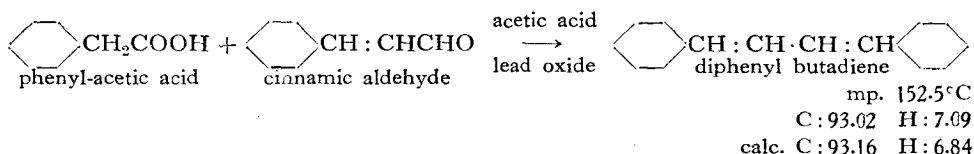
ら得られる共軛二重結合も trans-trans なりと類推することが出来る。要言すれば以上各例にて trans-trans の共軛二重結合は三重結合に轉移すると云ひ得られる。

本研究に於いて實驗せる數種の共軛二重結合を有する化合物の合成法の大略と轉移現象についての實驗の結果は以下の如し。

Crotonic acid crotonic aldehyde を酸化銀にて酸化して調製した。⁽¹³⁾ これは其の構造式 $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{O}$ の示すが如く、一方の二重結合は酸素と結びついた特殊の共軛二重結合である。従つて分解するの外は三重結合に轉移しないのは當然である。crotonic acid (0.5 gr) と alcoholic potash (0.7 gr KOH in 8 cc. alcohol) を封管中に入れ 200°C 及び 150°C に熱した。8 時間加熱を續け、冷却後硫酸にて酸性とし ether にて抽出し ether を蒸發し去ると板狀の結晶を得た(收量 0.3 gr). alcohol から再結す。mp. 72°C にて未變化の crotonic acid であつた。



合成の要領は下式の如し。⁽¹⁴⁾

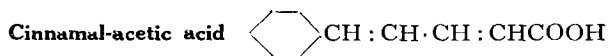


Diphenylbutadiene (1 gr) を alcoholic potash (0.7 KOH in 10 cc. alc.) と共に 200°C に 10 時間加熱した。冷却後生ぜる結晶及び濃縮して得る結晶(收量 0.75 gr) を benzol-alcohol より再結した。mp. 152° にて變化せざる diphenylbutadiene であつた。

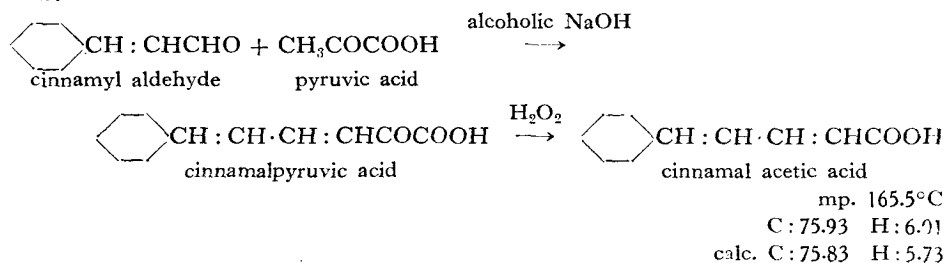
分析結果 C: 92.85 H: 7.19 calc. C: 93.16 H: 6.84

尙更に高温度に於ける實驗を行はんとしたが、著者の實驗の如く硝子封管を用ひ auto-clave 中に熱する時は 200°C 以上にては封管破壊する恐れあれば glycerine 中に KOH 及び diphenylbutadiene を加へ、空氣冷却器を附して 250°C 迄熱した。

この際昇華物を生じて空氣冷却器壁に附着した。これを集め再結せるに未變化の diphenylbutadiene であつた。



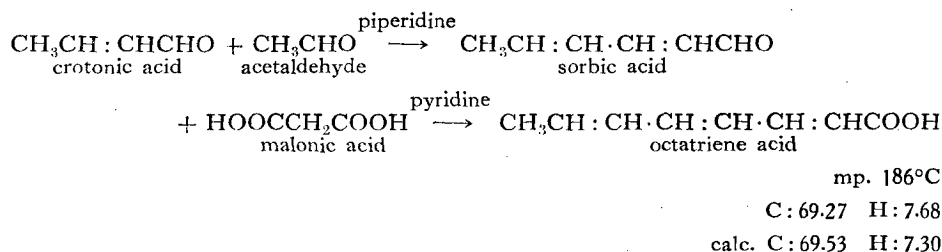
合成の要領は下式の如し⁽¹⁵⁾



cinnamal acetic acid (0.5 gr) を alcoholic potash (0.4 gr KOH in 4 cc. alcohol) と共に 200° C に 10 時間熱した後 H₂SO₄ にて酸性とし ether にて抽出し ether を蒸發して得る殘留物 (收量 0.35 gr) を Benzene から再結した. mp. 165°C 即ち未變化の cinnamal-acetic acid であつた. 以上二例は單純なる共軛二重結合にあらずしてベンゼン核の構造を考へに入れる時多數の複雑なる共軛二重結合の存在となる.

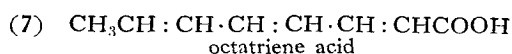
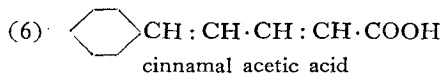
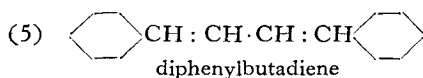
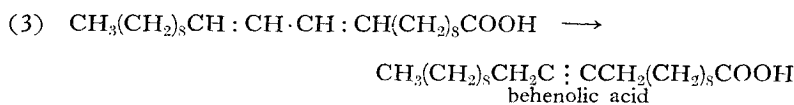
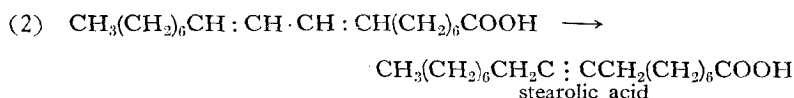
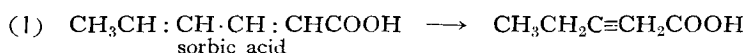
octatriene acid CH₃CH:CH·CH:CHCOOH

合成の要領は下式の如し⁽¹⁶⁾



octatriene acid (5 gr) と alcoholic potash (4 gr KOH in 100 cc.) を 120°C に熱した. 冷却後酸性とし析出し來る結晶を吸引濾過して集め (收量 6.5 gr) 再結した mp. 186°C, 變化せざる octatriene acid であつた. それより以上の温度 150°C, 170°C, 200°C に熱する時は何れも樹脂狀物となつて結晶體に誘導することが出来なかつた. 縮合したのであらう.

以上の各場合を綜記すれば下の如く前三者の際は共軛二重結合の轉移が認められたが, 後四者は著者の實驗の狀況の範圍では認められなかつた.



この實驗結果からのみ考察するに、單純なる共軛の形にある一對の二重結合からなる共軛二重結合に於いては sorbic acid 等の例の如く轉移現象を生じるが、三個以上の二重結合がお互に共軛的關係にて存在する時は我々の行つた實驗範圍では三重結合への轉移を生ぜずと結論し得らる。

終に臨み所員鈴木文助教授の御指導を感謝す。

(第6回京都講演會に於て發表)

文 獻

- (1) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VII (1931) 379.
T. Maruyama : 化研講演集第三輯(昭和八年) 79.
- (2) T. Maruyama: Proc. Imp. acad. X (1934) 467.
- (3) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VII (1931) 268.
T. Maruyama : 化研講演集第三輯(昭和八年) 78.
- (4) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VIII (1932) 186.
T. Maruyama : 化研講演集第三輯(昭和八年) 87.
- (5) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. acad. VIII (1932) 486.
T. Maruyama : 化研講演集第四輯(昭和九年) 86.
T. Maruyama : 日化 54 (昭和八年) 1073.
- (6) T. Maruyama & B. Suzuki: 化研講演集第四輯(昭和九年) 96.
T. Maruyama : 日化 54 (昭和八年) 1082.
- (7) T. Maruyama : 本誌 11 頁.
- (8) Fittig: ann. 226 (1884) 351.
Liebermann: B. 23 (1890) 515: 25 (1891) 191: 25 (1891) 951.
Paal: B. 42 (1909) 3931.
Bülfmann: B. 43 (1910) 573 etc.
- (9) Auwer: B. 56 (1923) 715.
Michael: J. pr [2] 52, 393.
Pfeiffer: ph. ch. 48, 55.
Langseth: " 118, 49.
Errera: c. r. 181, 548. etc.
- (10) N. J. Toivonen, B. Heinämen: Z. Bl. 103 (1932) 1077.
- (11) Fittig & Barringer: ann. 111, 309.
Burton & Ingold: J. chem. soc. 1929, 2622.
- (12) Fittig & Barringer: ann. 161 (1872) 314.
- (13) Kekule: ann. 162, 111.
- (14) Kuhn: Helv. chim. act. II (1928) 87.
- (15) Friedmann: Helv. chim. acta 14 (1931) 783.
- (16) Kuhn: B. 63 (1930) 2164.