

不飽和脂肪酸の化學 第七報

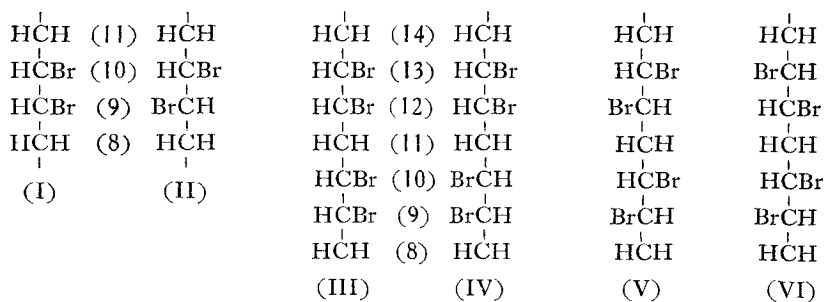
α -リノール酸より得らるゝ四臭化ステアリン酸の立體構造

講師 理學士 丸 山 勉

oleic acid 及 elaidic acid より得たる oleo- 及 elaido-dibromo-stearic acid が alcoholic potash で dehydrobromination せられる時、前者は共軛二重結合を経て三重結合の stearolic acid になるに、後者は直接 stearolic acid となり 且つ第二の HBr の除去は後者は前者に比してはるかに強い抵抗を示すことは前二回の講演⁽¹⁾⁽²⁾で報告したところである。

α -linolic acid の二個の二重結合の位置は Goldsobel⁽³⁾に依つて提言され、Reiniger,⁽⁴⁾ Haworth⁽⁵⁾ 等にて證明決定されて居る。Y. Inoue & B. Suzuki⁽⁶⁾ は其の 2 個の二重結合は cis-cis の立體構造を有すと提唱して居る。

α -linolic acid の二重結合を cis-cis とすれば 臭素を添加した場合其の構造は elaido-dibromo-stearic acid (II) 相當する (V) 又は (VI) の構造にあらずして oleo-dibromo-stearic acid (I) に相當する (III) 又は (IV) の構造であるべきである。



(數字は炭素の順序番號をあらはす。)

(1) 本誌 72 頁

(2) 本誌 79 頁

(3) J. Russ. chem soc. 38, (1906), 904, 42, (1910), 55.

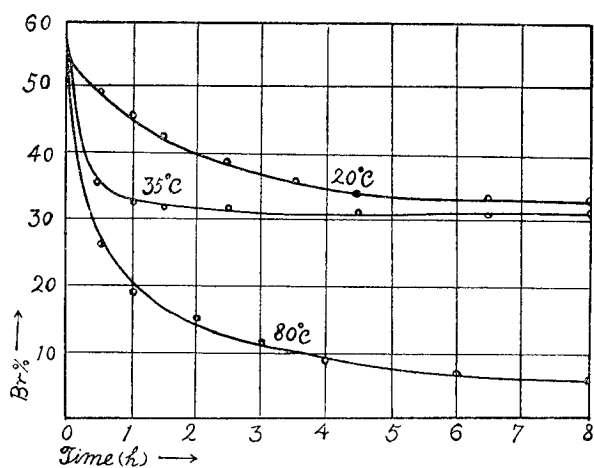
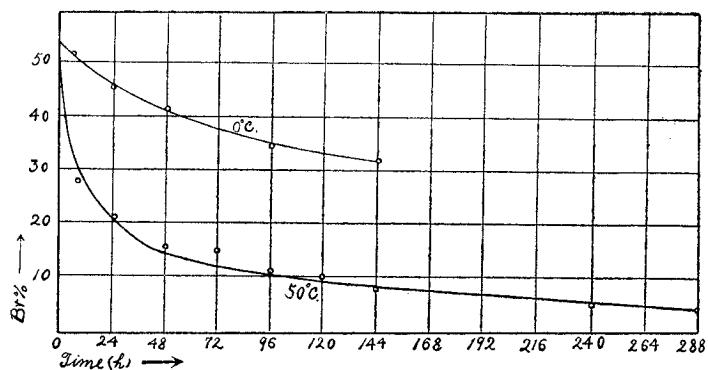
(4) B. 32, (1928), 124.

(5) J. chem. soc. (1929), 1456.

(6) Proc. of Imp. Acad. VI. (1930), 6.

果して如上の構造をなすや否やを 前報告の脱ハロゲン水素作用を適用して 決定せんとしたのである。

α -linoleo-tetrabromo-stearic acid (α -linolic acid より得たる tetrabromide であつて以下略して α -linoleo-tetrabromide と稱す) (m. p. 114°C Br: 53.63 % 計算數 53.29 %) の 5.7 gr を alcoholic potash (5 gr in 153 c.c. alcohol) と混じ 80° , 50° , 35° , 20°C で反應せしめ脱ハロゲン水素作用を調査せるに 次表 及び 次圖の如くなる。定量操作は前報告と同じ。



0°C に於ける反應は linoleo-tetrabromide の solubility の關係から次の割合とした。linoleo-tetrabromide 5.7 gr, KOH 5 gr, alcohol 380 c.c.

不飽和脂肪酸の化學

80°C		50°C		35°C		20°C		0°C	
時間(時)	Br %	時間(時)	Br %	時間(時)	Br %	時間(時)	Br %	時間(時)	Br %
0	53.63	0	53.63	0	53.63	0	53.63	0	53.63
1/2	26.69	1/6	37.53	1/6	42.77	1/6	51.52	1/6	53.16
1	19.81	1/2	34.22	1/2	35.85	1/2	49.71	1/2	53.30
2	15.26	1	33.47	1	33.95	1	45.45	1	53.36
3	11.48	1 1/2	31.93	1 1/2	33.10	1 1/2	42.48	2	53.32
4	9.15	2 1/2	31.09	2 1/2	32.65	2 1/2	38.11	3	52.95
6	6.07	3 1/2	30.72	3 1/2	—	3 1/2	35.20	4	52.85
8	4.14	4 1/2	29.75	4 1/2	31.95	4 1/2	33.71	6	52.06
20	1.36	6 1/2	28.98	6 1/2	31.75	6 1/2	33.78	8	51.46
		8 1/2	26.88	8 1/2	31.63	8 1/2	33.64	10	50.78
		24	21.30	20	31.00	20	33.56	24	45.29
		48	15.12					48	41.21
		72	15.25					96	34.33
		96	11.13					120	33.70
		120	10.06					144	33.63
		144	8.04						
		216	5.83						
		288	5.34						

α -linoleo-tetrabromide の脱ハロゲン水素作用が 一分子宛の HBr の脱離にて段階的に進行するものとするれば、次の四種が出来る筈である。

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (α -linoleo-tetrabromide)	Br % 53.29
(1) $C_{18}H_{31}Br_3O_2$	46.20
(2) $C_{18}H_{30}Br_2O_2$	36.49
(3) $C_{18}H_{29}BrO_2$	22.38
(4) $C_{18}H_{28}O_2$	0

0°C に於ける脱ハロゲン水素作用は前表 及び 前圖に示す如く 33.6 % Br 迄反應が進行して居る。

この反應の状態を観察するに、0°C では最初 linoleo-tetrabromid は alcoholic potash に溶け難いが、時間が経過するにつれて溶け 48—96 時で全部とける。

各時間毎に取出した遊離酸は 48 時迄は結晶を含むも、96 時以後は液状であつて、96 時では Br, 34.33 % である。又結晶を含む遊離酸を分析するに結晶は未反應の linoleo-tetrabromide であつて、液狀酸は Br 約 38 % を含有する酸であつた。

『分析法は次の如し. α -linole-tetrabromide 5.7 gr と alcoholic potash (5 gr in 380 c.c. alcohol) の混合物を 0°C 24 時間攪拌しながら保つ. この際未反應の linoleo-tetrabromide が不溶状態で残つて居る. HCl で酸性とし, ether で抽出し, 例の如く ether 溶液を無水硫酸曹達で乾燥, 蒸發して得る有離酸を乾燥器中に放置し, 充分に結晶を生成せしめる. これを全體として Br を定量すると Br : 47.17 %である.

眞空ポンプを用ひて濾過し, 液狀酸と結晶を分ち, 結晶を 0°C に冷した石油エーテル 10 c.c. 宛で三回洗滌する. 結晶を乾燥後秤量するに 3.0 gr.

この結晶を石油エーテルより再結すれば m. p. 113.5° で Br : 53.37, 即ち未反應の α -linoleo-tetrabromide である. 又液狀酸は Br 約 38 %を含有するものである. 物質の性質上精密な分析が出来ないのは遺憾である.

20°C 及 35°C の場合も反應の初期には未反應の α -linoleo-tetrabromide の結晶が遊離酸中に混じて居るけれども 反應速度が大となつて居るから 20°C では 2 時間半, 35°C では 10 分以後は結晶を含まない.』

二分子 HBr が取り去られた酸の Br の理論数は 36.49 %であるから, 先づ二分子の Br が脱離したことが想像される. 一分子宛の段階的反應がたとへ起つたとしても, 第二段の反應が引續き發生する爲か, 一分子の HBr がとれることは認められなかつた. 35°C 及 20°C に於ける反應の終結點の Br の含量は 二分子の HBr が取れ去つたことを充分思はしめる價を示して居る.

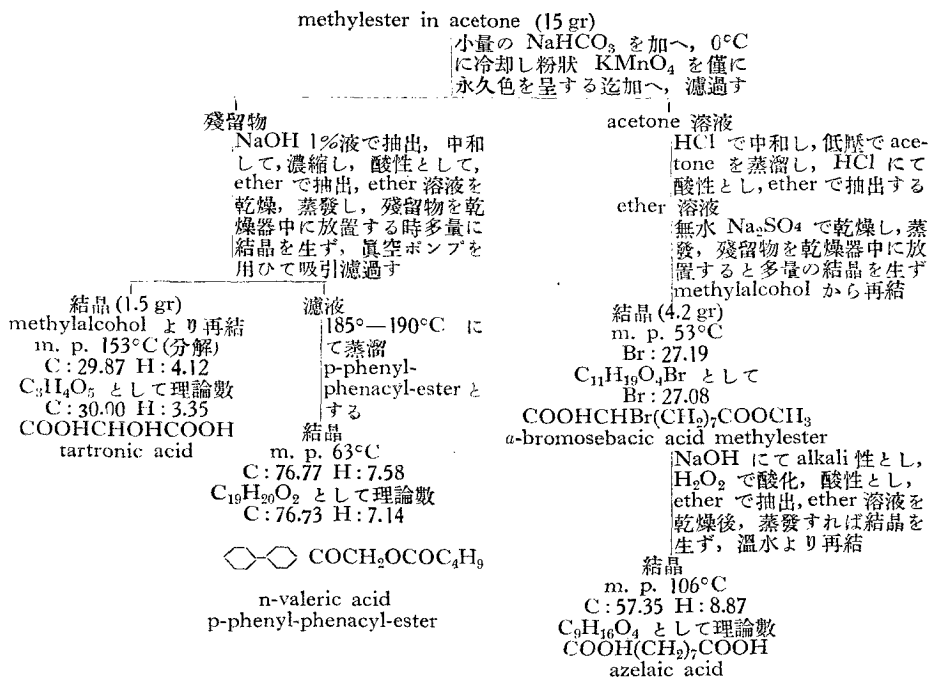
二分子脱離を決定し且つ其の位置を知る爲に 酸化法を用ひて分解した.

20°C , 3 時間後反應液を鹽酸で酸性として反應を中止せしめ, ether で抽出し, 例の如く ether 溶液を乾燥, 蒸發して褐色の粗製酸を得た.

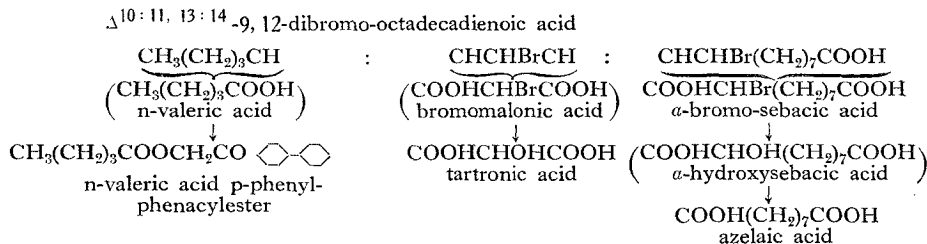
これを精製せんとするも金屬鹽, alkaloid 鹽, phenacyl-ester 及 其の homologue の ester⁽¹⁾ は共に結晶性物質を與へず, 又 methylester の蒸溜も出来なかつたから 止むを得ず以下の如くして精製した. 粗製酸 30 gr を温 methylalcohol 100 c.c. に溶し, 脱色炭を加へ保温漏斗を用ひて濾過し, 低壓で methylalcohol を約 30 c.c. 迄蒸溜し, 冷却すると微黄色の粘性液が器底に集る. これを分ち取り, 更に同様に操作を繰

(1) J. am. chem. soc. (1930), 3715.

返す。最後に斯くして得た殆ど無色の酸を ether に溶し、無水硫酸曹達にて乾燥、蒸溜して、乾燥器中に放置し充分乾燥せしめる。(收量約 20 gr) Br : 36.56 %, $C_{18}H_{30}Br_2O_2$ として理論数 Br : 36.49 %。斯様にして得た精製酸を methylalcohol と濃硫酸とにて常法により methylester とし, acetone 溶液中にて $KMnO_4$ で酸化した。



この結果から二分子 HBr が取れた酸の構造を組立てれば次の如し。

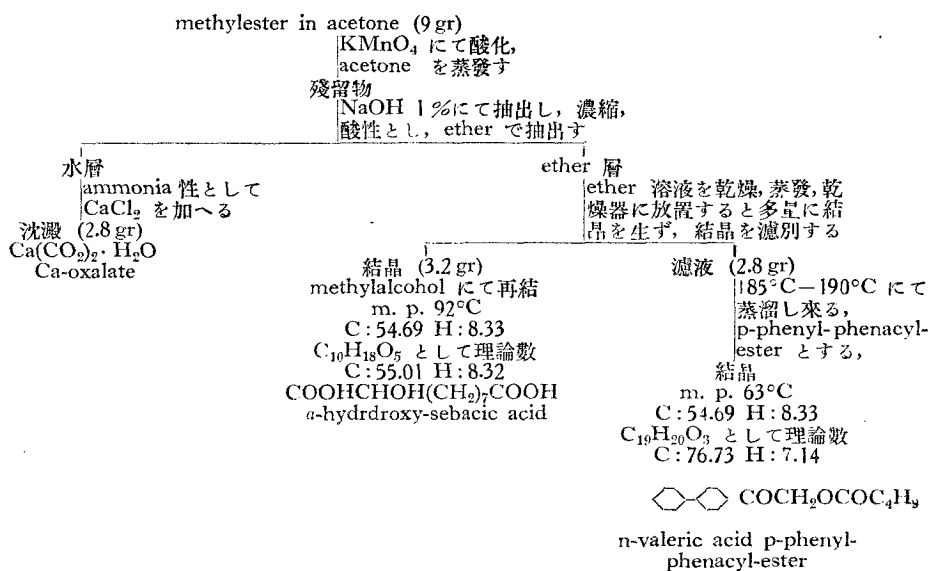


$50^\circ C$ に於ける脱ハロゲン水素作用は表及び圖に示す様に 5.34 %迄圓滑に減少して居るが, 24 時間附近 (Br : 21.80 %) で酸性とし, 反應を中止せしめると 三分子 HBr が取れ去つた酸を遊離することが出来る。

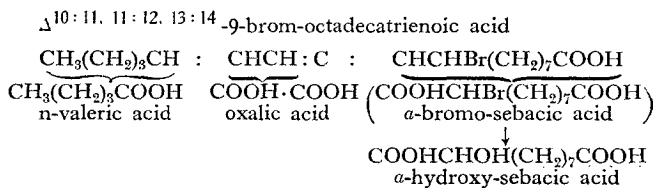
粗製酸を取出し、精製するのは前同様にして得られる。粗製酸は極微黄色粘狀物質である。

Br: 21.80 % $C_{18}H_{29}BrO_2$ として理論数 Br: 22.38 %

この酸の ester を acetone 溶液中で前表同様にて酸化した。簡単に以下に表記する。



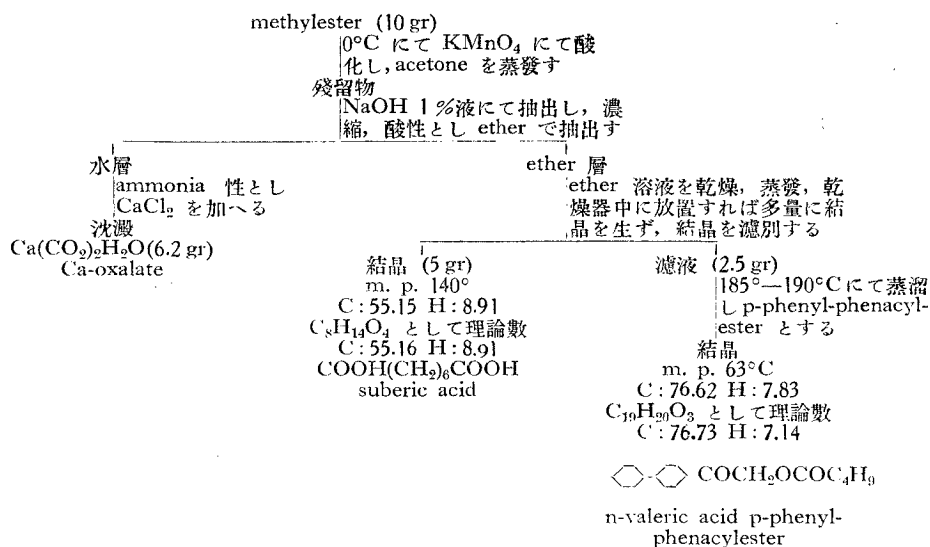
この結果から三分子 HBr が取れ去つた酸の構造を組立つれば次の如くなる。



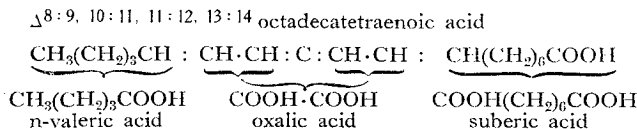
80°C にて 24 時間 alcoholic potash にて處理し、前同様の遊離法、精製法にて Br を含まない精製酸が得られる。

C: 78.34 H: 10.53 水素價 318.2 酸價 240.03 分子量 285 $C_{18}H_{25}O_2$ として理論数 C: 78.19 H: 10.22 水素價 3243 分子量 275.

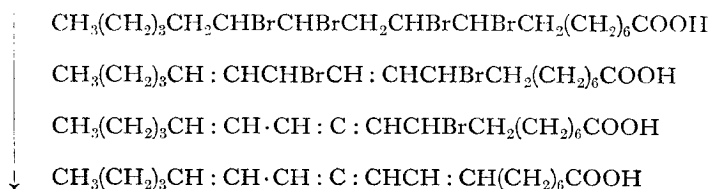
この methylester を常法に従つて作製し、acetone 溶液中で $KMnO_4$ で酸化すれば次の如し。



これより全部の HBr がとれた酸の構造を組立つれば次の如し.



以上を綜合すれば全體の脱ハロゲン水素作用は次式の示す経過をとるものである.



oleo-dibromo-stearic acid (I) では HBr がとれるのは (10)—(11) 及 (9)—(8) の間であつて (9)—(10) の間ではとれず, elaidic acid では (9)—(10) でとれることを報告した.⁽¹⁾

α-linoleo-tetrabromide では其の4個の HBr が alkali によつて取り去られる様子が oleo-dibromstearic acid と其の軌を一にして居る.

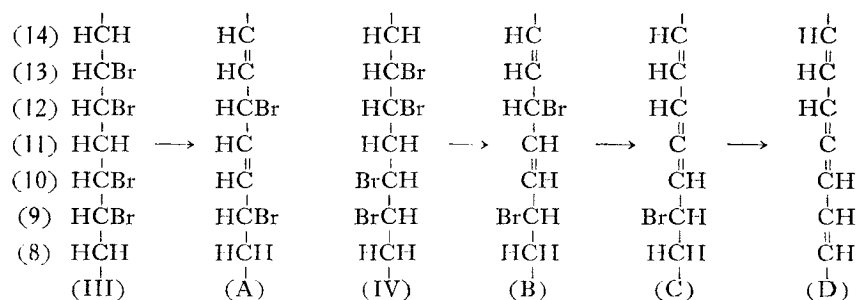
この事實は α-linolic acid の2個の不飽和點の立體構造は oleic acid と同様, 即ち

(1) 本誌 79 頁

cis の構造を有することを示すのである。

α -linoleo-tetrabromide に於いて二對の Br が cis 型をとる時 (III) 及 (IV) の 2 種の構造がある。

若し假りに (III) の型をとるものとすれば、2 分子の HBr が脱離した時の (A) から更に HBr がとれる場合、H と Br の相互の位置は 連鎖の反対側にある。これは elaido-dibromo-stearic acid の場合に相當して、この脱ハロゲン水素作用は相當強い抵抗を示すべきである。



然るに 80°C 以下で全部の HBr が取り去られるが如く 比較的抵抗の少いことは (IV) の構造であつて (IV)→(B)→(C)→(D) と進行すると思はれる。

即ち α -linolic acid は其の 2 個の二重結合は cis-cis の立體構造を有し、 α -linoleo-tetrabromide は (IV) の立體構造をとるのであらう。

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。