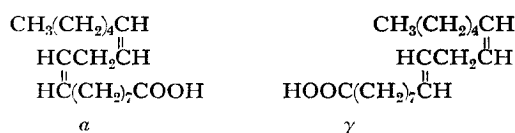


不飽和脂肪酸の化學 (第十一報)

β -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 α - 及び γ -linolic acid は 前 2 報⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾にて報告せるが如く



なることを報告した。

今回は 屢々使用した原理 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。⁽⁴⁾⁽⁵⁾”

を用ひ、 β -linoleotetrabromostearic acid (β -tetrabromide) の立體構造を研究し、 β -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⁽⁶⁾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。重金屬、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。

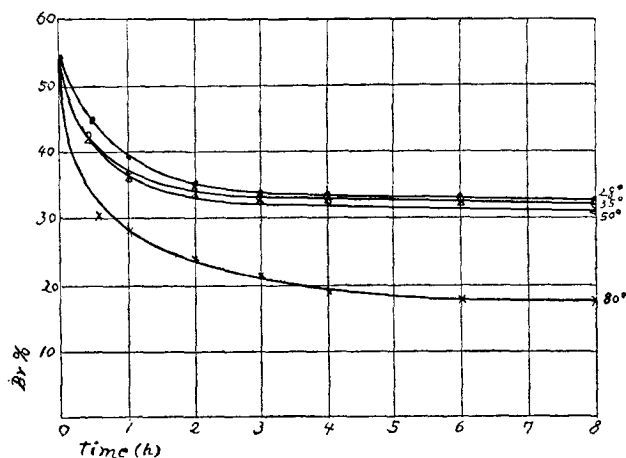
200 gr. の液狀粗製臭化脂肪酸を 4 立の methyl alc. と共に boil すると全部溶解する。暫時 冷却放置する時は 粘稠液狀體が 器底に集る。これを分離し去り、上層の methyl alcohol 溶液から alcohol を 1/4 容迄 濃縮し放置すると 又 器底に液狀酸が集る。これを分ち取り、ethyl alcohol (92 %) と共に boil し、放置すれば 器底に再び 液狀酸が集積する。これを數回 ethyl alcohol (92 %) にて 分別漏斗内で洗滌し、最後に ether に溶し、無水芒硝にて乾燥し、ether を蒸溜し去り、残留せる酸を低壓乾燥器中にて 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 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 %	時間(時)	Br %	時間(時)	Br %	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

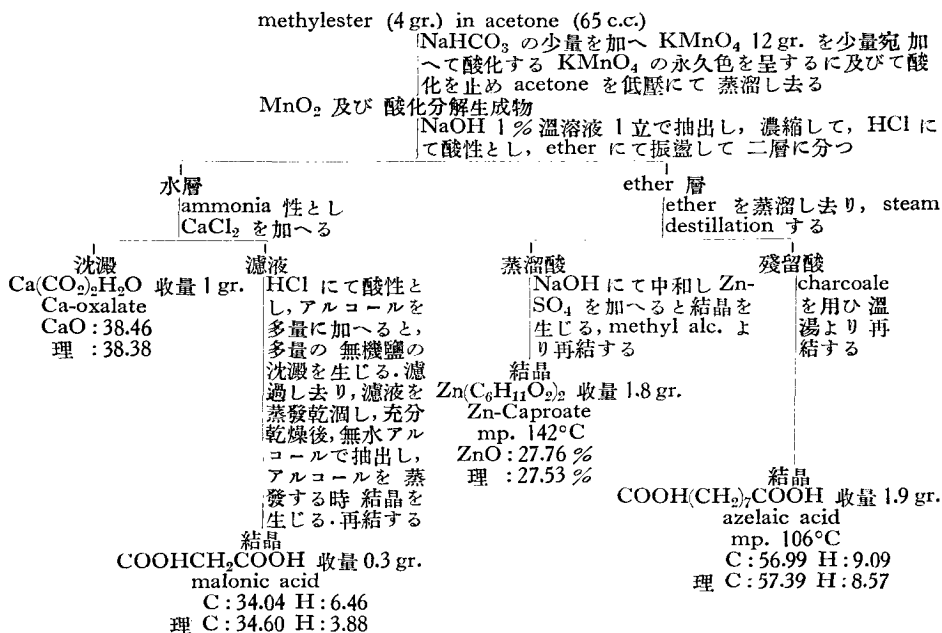
acid の stereoisomer 即二重結合は 同じ箇所にあることを 順序として 先づ定めた.

β -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 β -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.

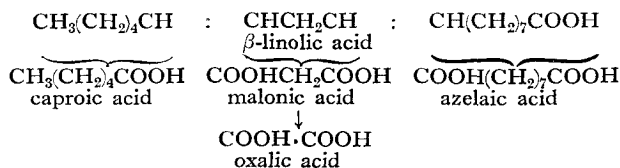
β -linolic acid methylester を alcohol 溶液中で KMnO_4 にて 酸化した. 操作中 Armstrong 及び Hilditch の方法 及び 著者 前 各報の方法を malonic acid を分離

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 同様な方針で 操作をしたから 以下に表記する。



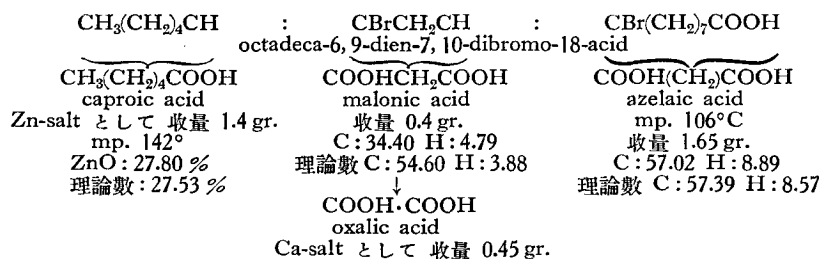
即 酸化分解生成物として oxalic acid, malonic acid, azelaic acid, caproic acid, を得たことより β -linolic acid の構造は 次の如し。



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。

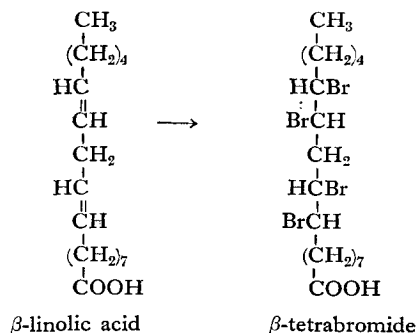
β -tetrabromide (15 gr.) を alcoholic potash (13.2 gr. KOH in 402 c.c. alc.) と混じ 25°C にて 1 時間半 反應せしめ、硫酸にて酸性とし 反應を中止せしめ、alcohol の大部分を蒸溜した。残部に多量の水を加へ、ether にて振盪して抽出した。ether 抽出液を 無水硫酸曹達にて乾燥し、ether を蒸溜すれば 帶黃褐色の液を得。收量 7.0 gr.

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 β -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⁽⁷⁾ の場合に類するものであつて 即 β -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 β -linolic acid は 下圖の如き 立體構



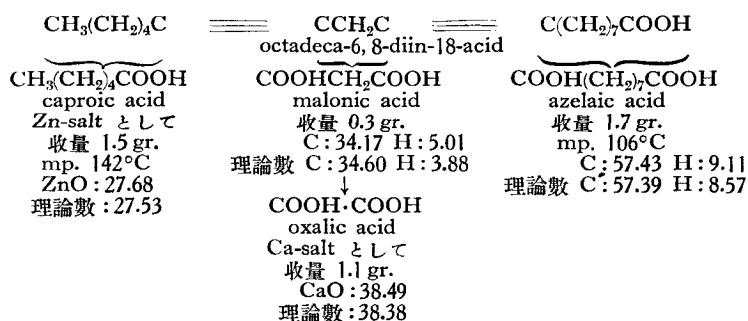
(7) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. Acad. VII (1931) 379.

造を有するものと斷することが出来る。

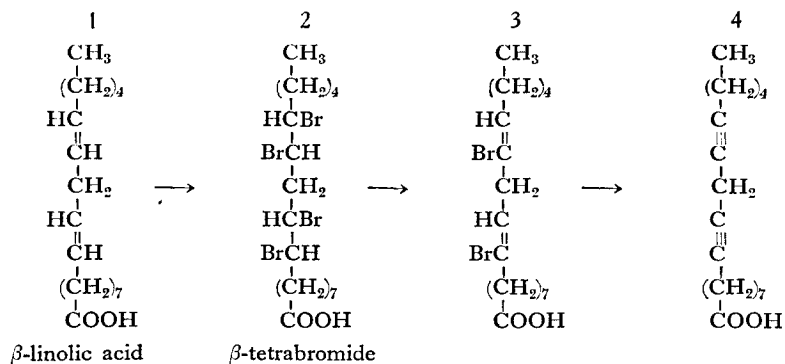
2 分子 HBr が脱離したる 以上の酸の 構造のみからしても β -tetrabromide 及び β -linolic acid の立體構造を決定するに充分であるが、更に 全 HBr が脱離した酸の構造も研究した。

β -tetrabromide (15 gr.) を alcoholic potash (KOH 13.2 gr. in 402 c.c. alc.) と混じ 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 $C_{18}H_{28}O_2$ 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。

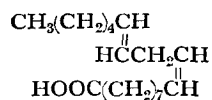


最初に掲げた dehydrobromination の 曲線 及び 其の 表を見るに、段階的 dehy-

drobromination に際し 第4番目に脱離される HBr は elaido-dibromostearic acid⁽⁸⁾ 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 α ⁽⁹⁾ 及び γ ⁽¹⁰⁾-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、 α , β , γ , の3種の立體構造を明かにしたが、 δ 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⁽¹¹⁾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 δ -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.