

リノレン酸の臭素誘導體に就て

(京都帝國大學化學研究所喜多研究室) (昭和三年六月五日受理)

工學士 木 村 和 三 郎

ハズラ氏 (Hazura, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1888, 506) は亞麻仁油より得たる六臭化ステアリン酸をアルコール性鹽酸及び亞鉛末にて還元し初めてリノレン酸を製し之に臭素を添加しエーテル不溶性固體六臭化物とエーテル可溶性油狀六臭化物を得て後者をイソリノレン酸六臭化物と呼べり又同氏はリノレン酸をアルカリ性過マンガン酸加里にて酸化し2種の六水酸化ステアリン酸を得てリノレン酸の2異性體の存在を認めたり然れども同一酸よりも2種の水酸化酸異性體は生成し得べきなり

エルドマン、ベッドフォード兩氏 (Erdmann u. Bedford, *Ber.*, 1909, 1328, 1334; *Z. Physiol. Chem.*, 1910, 68, 76; Erdmann, *Z. Physiol. Chem.*, 1911, 74, 180) は六臭化ステアリン酸より得たるリノレン酸に再び臭素を添加せる時元の結晶性六臭化ステアリン酸は理論數の約 23% を得たるのみにして他は油狀四臭化物なりしよりリノレン酸に α 、 β 2 種の立體異性體の存在を假定し α 酸は定量的に固體六臭化物を β 酸は四原子の臭素を吸収し油狀四臭化物を生ずとせり

エルドマン、ベッドフォード及びラスペ氏等 (Erdmann, Bedford, u. Raspe, *Ber.* 1909, 1334; Raspe, *Dissert., Halle*, 1909) は六臭化ステアリン酸より得たるリノレン酸より水による分解速度を異にする2種のオゾニッドを生ずる事實よりリノレン酸立體異性體の存在を確かめ二つの異性體の構造の相違はオレイン酸とエライデン酸とに於けるが如しとせり

ロレット氏 (Rollet, *Z. Physiol. Chem.*, 1909, 62, 410; 1910, 70, 404) はエルドマン氏等のリノレン酸異性體存在説を否定しリノレン酸に臭素を添加する時4種の臭化物異性體生じその1種のみが結晶性なりとの假定により 23% の收量を説明せり又同氏はエルドマン氏の得たる油狀四臭化物はなほ沃素を吸収する不飽和化合物にして石油エーテル中更に激しく臭素添加すれば油狀六臭化物となることを認めたり

エルドマン、ベッドフォード兩氏 (*Z. Physiol. Chem.*, 1910, **68**, 76) はリノレニン酸油狀四臭化物を還元し沃素價 185.8、分子量 428 なる酸を得たり之に再び臭素を添加せるに残存せる固體六臭化物の少量と油狀四臭化物を生じ之を還元せる時は沃素價 109.3、分子量 516 なる稠密油を得たり即ち β リノレニン酸よりは只油狀四臭化物のみを生じ之を還元するも α リノレニン酸を生ぜず重合物又は無水物を生ずとせり又エルドマン氏はリノレニン酸亞鉛鹽を精製して得たる α 酸より理論數の結晶性六臭化物を得たりと

川瀬惣次郎氏等 (日本化學會誌、大正一〇年、181) は六臭化ステアリン酸をロレット氏法により還元して得たるリノレニン酸に再び臭素を添加し元の固體六臭化ステアリン酸及び油狀六臭化物を得たり

加藤二郎氏 (中央試験所報告、**10**、372) は杳蠶蛹油より分離せる六臭化ステアリン酸よりロレット氏法によりリノレニン酸を作りエーテル溶液 (エーテル 100 cc 中酸 1.2g) にて臭素添加し -10°C の戸外に 1 夜放冷して得たる臭化物は殆んど全部固體六臭化物 (融點 182°C 、臭素含有量 63.32%、收量 3.0g) にして油狀六臭化物を分離し得ざりきと

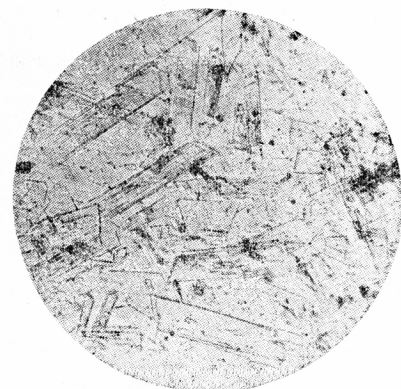
アイブナー及びシュミデングー兩氏 (A. Eibner und K. Schmidinger, *Chem. Umsch.*, 1923, 93) は亞麻仁油混合脂肪酸臭化物よりエーテル不溶性六臭化物を除去して得たる油狀臭化物を脱臭素し再び臭素を添加せるに融點 180°C の固體六臭化物と油狀臭化物を得て亞麻仁油不飽和脂肪酸中には脱臭素再臭素添加すれば固體六臭化物と油狀臭化物を生ずる如き油狀臭化物を生成するリノレニン酸異性體の存在明かなりとせり

アイブナー及びライター兩氏 (A. Eibner u. Fr. Reitter, *Chem. Umsch.*, 1926, 114) は松實油の混合油狀臭化物中 β リノレニン酸存在せずとして脂肪酸成分を計算すれば油の沃素價は 156.45 となり實驗數 172 に比し 15.5 單位の不足を示すも若し β 酸の存在を假定すれば沃素價計算數は實驗數に一致する事より松實油中エルドマン氏の ICl 又は BrI は 3 分子を吸収するも Br 2

分子を吸収するのみなる β リノレニン酸存在せざるべからずと記載せり

岩本義虎氏 (工業化學會第三〇同年會講演) はリノレニン酸の臭素添加及び脱却を反覆し生ずる油狀臭化物及び臭素脱却物は大部分 2 分子重合物なる事を認め之を各方面より吟味してデモレキユラー型をなす事を推定せり

著者は固體六臭化ステアリン酸より得たるリノレニン酸の臭素添加並びに臭素添加及び脱却の反覆により如何なる臭化物及び臭素脱却物を生ずるやを臭素含有量、沃



六臭化ステアリン酸 (融點 183°C) $\times$ ca 100

素價及び分子量の變化より觀察せるところに就き報告せんとす

實 験 の 部

六臭化ステアリン酸 局法亞麻仁油(沃素價 186.7) 100g を 95% アルコール 80cc、50% 苛性加里溶液 100 cc と湯浴上に鹼化し稀釋後稀硫酸にて分解しエーテル 450 cc にて抽出水洗し無水硫酸曹達にて脱水したる混合脂肪酸エーテル溶液は氷點下に冷却攪拌しつつ、少々過剰の臭素(約40cc)を添加し 3 時間乃至 1 夜冷却して六臭化物の沈澱をブフネル漏斗にて濾別し乾燥エーテルにて洗滌後減壓乾燥す油 300g より收量 145g (48%) なり粗六臭化物 50g を精溜脱水せるベンゾール 1.5 l と注意して煮沸再結晶せしめブフネル漏斗にて濾別しベンゾール及び少量の乾燥エーテルにて洗滌し減壓乾燥す總收量 115g 油に對し約 38% なりかくして得たる六臭化ステアリン酸は滑石様の觸感ある白色細粉にして融點 183°C、氷醋酸、ベンゾール等にて分別結晶するも各結晶とも同一融點を示せり稀薄ベンゾール溶液を徐々に冷却すれば美麗なる板狀結晶を生ず

中 和 價 試 料	N/20 酒精加里	中 和 價	同 計 算 數
(g)	(cc)(log f = 0.39647)		
0.1391	3.75	67.17	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ · Br ₆ : 67.53
0.1720	4.66	67.50	
臭素含有量 (ステバノー、ベーコン氏法、本誌、大正一三年、27、1138)			
試 料	ロダン溶液	臭素含有量	同 計 算 數
(g)	(cc)(log f = 0.03050)	(%)	
0.1532	9.10	63.72	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ · Br ₆ : 63.32
0.1538	9.14	63.75	

蠟油より同様にして得たる六臭化ステアリン酸との混合融點 183°C 兩者同一物なれば共に試料とせり

リノレン酸メチルエステル 六臭化ステアリン酸よりロレット氏法(本誌、昭和二年、30、858)により脱臭素して製す六臭化物 10g、亞鉛末 12g、無水メチルアルコール 40cc を 65°C 附近の湯浴上に煮沸し 5N メチルアルコール性鹽酸 25cc を徐々に滴下す脱臭素反應は圓滑にして鹽酸滴下後約 10 分にして液は透明となり更に約 10 分煮沸後速かに冷却し多量の水にて稀釋しエーテルにて抽出水洗脱水しエーテルを蒸溜し去り減壓炭酸瓦斯中にて乾燥後直に使用す殆んど無色水様透明の液なり

沃 素 價 試 料	(ウィイス) ハロゲン過剩率 (g) (%)	$Na_2S_2O_3$ (log f = 0.18072) (cc)	沃 素 價	同 計 算 數
0.1977	20	33.78	259.04	$C_{18}H_{28}O_2 \cdot CH_3$: 260.56
0.1225	50	21.03	260.27	

リノレン酸 リノレン酸メチルエステルを 5%酒精加里の過剰と湯浴上に加熱鹼化後分解して製す淡黃色を呈す

試料	ハロゲン過剰率	沃素價		同計算數
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\log f = 0.18072$)	沃素價	
(g)	(%)	(cc)		
0.1011	48	18.12	271.73	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2 : 273.80$
0.1138	59	20.33	270.84	

リノレン酸及びリノレン酸メチルエステルの臭素添加 エーテル溶液中 2, 3 條件を變じて臭素添加しエーテル不溶固體臭化物及びエーテル可溶油狀臭化物を別ちたり

試料	(g)	リノレン酸メチルエステル		リノレン酸		
		2.0077	2.0057	1.0029	1.0075	1.0041
エーテル (cc)	40	40	40	10	10	20
臭素使用量 (cc)	2.3	1.4	0.66	0.78	0.66	
臭素添加時間 (分)	30	40	45	27	30	
添加後冷却時間 (時)	2	2	2	1 夜	1 夜	
冷却溫度	-15°C 以下	-15°C 以下	-15°C 以下	-15°C 以下	-15°C 以下	
固體六臭化物收量 (g)	1.1137	1.2402	0.8487	0.8098	0.8898	
同試料に對し (%)	55.47	61.83	84.62	80.38	88.62	
同理論數に對し (%)	21.01	23.42	31.07	29.51	32.54	
油狀臭化物收量 (g)	—	3.6933	—	—	—	

試料	(g)	臭素含有量		同計算數
		ロダン溶液 ($\log f = 0.03050$)	臭素含有量 (%)	
リノレン酸メチルエステル固體六臭化物	{ 0.1282	7.44	62.35	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}_6 : 62.13$
	{ 0.1282	7.38	61.85	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}_4(\text{F}_1) : 52.24$
リノレン酸メチルエステル油狀臭化物	{ 0.1294	7.29	60.44	$(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}_4)_2 : "$
	{ 0.1232	6.89	60.00	
リノレン酸油狀臭化物	{ 0.1232	7.11	61.88	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_6 : 63.32$
	{ 0.1235	7.12	61.85	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Br}_4(\text{F}_1) : 53.47$

試料	(g)	沃素價		同計算數
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\log f = 0.18072$)	沃素價	
リノレン酸メチルエステル油狀臭化物	{ 0.1555	0.28	1.95	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}_6 : 0$
	{ 0.1351	0.12	1.36	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Br}_4(\text{F}_1) : 41.48$

上の表の如く固體六臭化ステアリン酸より亜鉛末及びメチルアルコール性鹽酸にて脱臭素して得たるリノレン酸にエーテル溶液にて臭素添加を行ひし時固體六臭化ステアリン酸及び油狀臭化物生ず油狀臭化物の臭素含有量の理論數に比し僅に低きは操作中酸化或は重合等の多少起りたるによるものゝ如きも其大部分は六臭化物の油狀異性體なる事を認め得べし而してリノレン酸にエーテル中に於て計算量の臭素を添加する時不飽和四臭化物の如きものゝ生成を認めず

油狀臭化物の安定度 油狀臭化物を加熱或は空中に永く放置する時は漸次淡黃色より赤褐色に着色す油狀臭化物の分離操作中如何なる程度の變化を受けるやを知るために減壓炭酸瓦斯中に放置し又湯浴上に加熱せるに後の場合に於ては炭酸瓦斯を通ずる時も通ぜざる時も同様に着色するも臭素含有量は殆んど變化なく又沃素價の増加臭素の分離も認めざりき

I. リノレン酸メチルエステル油狀臭化物の減壓炭酸瓦斯中に於ける安定度

油狀臭化物はエーテル溶液より 60°C の湯浴上にてエーテルを蒸溜し 1 日減壓乾燥す

日 数	重 量(g)	沃 素 價	臭素含有量(%)	着 色
0	0.5303	0.47	64.39	僅かに淡黄色
1	0.5253	0.31	61.82	以後大なる變化なきも
2	0.5188	0.46	61.12	次第に赤橙色を加ふ
4	0.5173	—	61.37	
17	0.5151	—	61.09	

II. リノレン酸油狀臭化物の加熱に對する安定度 (炭酸瓦斯を通ぜず)

時 間(時)	溫 度	沃 素 價	臭素含有量(%)	着 色
0	—	0.39	62.37	僅かに淡黄色漸次濃
0.5	70°C	1.22	—	厚となり遂に赤橙色
5	"	2.03	64.28	より黒味を帶ぶるに
18	"	1.70	62.99	至る

III. 同上 (加熱中炭酸瓦斯を通ず)

時 間	溫 度	沃 素 價	臭素含有量(%)	着 色
0	—	0.39	62.37	同 上
0.5	70°C	1.26	62.40	
5	"	0.67	62.30	
18	"	1.78	62.82	

沃度加里澱粉紙にて排氣を検するも臭素を認めず上の處理を行ひたる油狀臭化物をエーテル溶液として検するも遊離臭素を検出せず

臭素添加及び脱臭素によるリノレン酸の變化 リノレン酸油狀臭化物の臭素含有量が理論數に比し僅かに不足する事あるは一部生じたる酸化物及び重合物の臭化物を混するによると考へらる之を確むるために油狀臭化物に就き脱臭素及び臭素添加を反覆せるに固體六臭化ステアリン酸の生成は次第に減じ又油狀臭化物の臭素含有量も次第に減少し第四回の臭素添加に際し 56.17% となれり之より脱臭素して得たるメチルエステルの分子量、沃素價を測定せり

	酸 量 (g)	固體六臭化物收量 (g)	同(酸に對して) (%)	油狀臭化物臭素含量
第一回臭素添加	3.5022	1.9390	55.37	—
第二回 " "	2.5519	0.8866	34.74	58.57
第三回 " "	1.7870	0.3193	17.87	57.41
第四回 " "	1.1375	0.1323	11.63	56.17

油狀臭化物 (臭素含有量 56.17%) よりメチルエステルの沃素價

試 料 (g)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\log f = 0.12703$)(cc)	沃 素 價
0.1773	22.61	170.85

分子量 (樟腦法)

六臭化ステアリン酸 (融點 183°C)

試 料(g)	樟 腦(g)	濃 度(%)	Δ	M
0.00027	0.00329	8	4.4	746
0.00037	0.00282	13	8.8	596

油状臭化物 (臭素含有量 56.17%)

0.00025	0.00315	7	5.4	537
0.00103	0.00731	14	10.75	529

油状臭化物 (臭素含有量 56.17%) よりメチルエステル (沃素價 170.85)

0.00013	0.00211	6	7.9	294
0.00067	0.00603	11	17.0	251

同 (ベンゾール法)

リノレン酸メチルエステル (沃素價 260)

試料 (g)	ベンゾール (25cc) (g)	濃度 (%)	Δ	M
0.2010	21.975	0.8	0.160	291.57
"	"	"	0.160	291.57
0.4125	"	1.7	0.318	301.06
"	"	"	0.322	297.32

油状臭化物 (臭素含有量 56.17%) よりメチルエステル (沃素價 170.85)

0.2199	"	0.9	0.146	349.58
"	"	"	0.146	349.58
0.3071	"	1.2	0.195	365.50
"	"	"	0.195	365.50

分子量及び沃素價計算數

		M	J. Z.	臭化物(酸)	M	B. Z.
リノレン酸メチルエステル	$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3(F_3)$	292.26	260.56	$C_{18}H_{30}O_2 \cdot Br_8(F_0)$	757.76	63.32
同 重 合 物	$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3(F_2)$	584.52	86.89	$(C_{18}H_{30}O_2 \cdot Br_4)_2(“)$	1195.84	53.47
	(F_1)	"	43.43	$(C_{18}H_{30}O_2 \cdot Br_2)_2(“)$	876.16	36.49
	(F_0)	"	"	—	—	—
同 酸 化 物	$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3O_2(F_2)$	321.26	156.57	$C_{18}H_{30}O_2 \cdot O_2 \cdot Pr_4(“)$	629.92	50.34
	$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3O_4(F_1)$	356.26	71.25	$C_{18}H_{30}O_2 \cdot O_4 \cdot Br_2(“)$	502.08	31.84
	$C_{18}H_{29}O_2 \cdot CH_3O(F_0)$	388.26	0	—	—	—

上表の如く臭素添加及び脱臭素を反覆せるリノレン酸メチルエステルの沃素價は、260より170.85に減少し分子量は291.57より349.58に増大せりベンゾール中に於ては試料の濃度約0.8%を越ゆる時エステルと雖も多少の重合を示せりメチルエステルの沃素價の減少率、分子量の増加率と計算數を考察するに今假りに重合物のみ生じたりとして沃素價より其生成量を算出しメチルエステルの分子量を計算すれば重合物が3箇の二重結合を以て結合とする時も尙372に増加すべく實驗數349に比し過大なり又酸化物のみ生じたりとすれば2原子の酸素が結合せりとするもメチルエステルの分子量計算數は319に止り過少なり斯の如く臭素添加及び脱臭素の反覆によるリノレン酸の變化の主なる生成物は單に重合物のみならずして酸化物を混する事を推定せざるべからず而してリノレン酸の酸化物及び重合物より油状臭化物を生ずるは既に知らるゝところなり

結 論

(1) 六臭化ステアリン酸 (融點 $183^{\circ}C$) より亜鉛末及びメチルアルコール性鹽酸を以て還元して製したるリノレン酸にエーテル浴に於て計算量の臭素を添加する時は結晶性六臭化ステアリン酸及び其油状異性體を生ず此際不飽和油状四臭化物の生成従て六臭化ステアリン酸の脱臭素

に際し文献に見る如き臭素を定量的に吸収せざる β -リノレン酸の生成は認めず

(2) 油状臭化物は臭素含有量及び沃素價より見れば其 エーテル 溶液よりエーテルを蒸溜する程度の加熱に對して安定なり

(3) 油状臭化物に就き更に脱臭素及び臭素添加を反覆する時は固體臭化 ステアリン 酸の生成量は次第に減じ油状臭化物の臭素含有量は次第に減少す此の主なる原因はリノレン酸の沃素價の低下率及び分子量の増加率より單に重合物の生成のみにあらずして又脱臭素及び臭素添加操作中起るリノレン酸酸化物の生成にある事を推定せり

此研究に當り助力を受けたる馬詰哲郎氏に謹謝す

