

脂肪酸誘導體の研究 (第十一報)

不飽和脂肪酸のロダン化反應に就て

工學士 木村 和三郎

1919年 Sweden の化學者 Söderbäck 氏⁽¹⁾は 無反應性有機溶劑中に懸濁せる ロダン鹽に臭素を作用せしめ ロダンを Free radical として遊離する事に成功し 之を 種の有機化合物に 作用せしめて 種々の ロダン化合物の生ずる事を認めた. 1925 年に至り, Jena 大學の H. P. Kaufmann 氏⁽²⁾は 不飽和脂肪酸に對する ロダンの反應を研究した結果 Monoethylen 酸は定量的に ロダン 1 Mol を吸収するが Polyethylen 酸に對する ロダンの作用は 選擇的な事を認めた. Kaufmann 氏の この研究は 反應生成物を分離確認するに至らず ハロゲン溶液を用ひて 沃素價を測定すると同様の方法によつて ロダン溶液を用ひて ロダン價を測定し ロダン消費量を測定し 間接に上の事實を認めたものである. Kaufmann 氏は 此 研究により, 不飽和脂肪酸に對する ロダンの作用が 選擇的である事を基礎として, 所謂 ロダン分析法⁽³⁾として知られてゐる油脂の新分析法を考案して 學界に提唱した.

Söderbäck 氏の研究以來 種々の有機ロダン化合物が合成されたが, 獨り 不飽和脂肪酸のロダン化物のみは 何人も 合成分離するに至らなかつた: 著者は 脂肪酸の 多くの possible derivative の中, 二重結合の addition product 中の 最も 重要な一つとして ロダン化脂肪酸の分離を試みた.

遊離ロダン溶液による 不飽和脂肪酸のロダン化反應は Acetylen 酸, Monoethylen 酸 及 Polyethylene 酸 の 三つの場合に大別し得る. 三重結合を持つ Acetylen 酸には 暗所に於て ハロゲンが 三重結合に 1 Mol 添加するに反し, ロダンは 一般に添加しない. 但し 最近の研究によると, 三重結合の位置により ロダンの添加する場合もあり得るものゝやうである. 二重結合 1 個を有する Monoethylen 酸は 次に述ぶる如く 遊離ロダンを以て ロダン化すると 飽和 Dirhodanid を生じ, ハロゲン化により Dihalogenid を生ずるに相當する. 二重結合 2 個以上を有する Polyethylen 酸の ハロ

ゲン化が一般に定量的 (Konjugate System を除外) に行はれ、飽和ハロゲン化物を生ずるに反し Poly-ethylen 酸に對するロダンの作用は極めて明確なる選擇性を示し、一般に後述の如く 不飽和ロダン化合物を生じ 添加せるロダンの Mol 数が一定極限值に達したる後は更に ロダンの 大過剰を作用せしむるも 殘餘の二重結合には 添加しない。

Monoethylen 酸の ロダン化反應

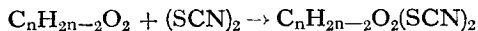
1. Monoethylensäure-dirhodanid の合成 ・

1928—1930 年 著者は cis- 及 trans-Monoethylen 酸 ($C_nH_{2n-2}O_2$) に 遊離ロダン溶液を作用せしめ $C_nH_{2n-2}O_2(SCN)_2$ なる 一般式にて表さるゝ mp 夫々 79° 及 58° の エライデン酸ヂロダニッド、ブラジデン酸ヂロダニッド 及 オレイン酸ヂロダニッド (油狀)を得て Monoethylen 酸に遊離ロダンを作用せしむれば、其 二重結合にロダン 1 Mol を添加して 飽和ヂロダニッドを生ずる事を直接合成的に確證した。(4) (第1 表)

Tabelle 1.

Rhodanide der ungesättigten Fettsäuren: $C_nH_{2n-2}O_2(SCN)_2$

	FP °C	S-Gehalt		N-Gehalt		NZ		Mol. Gew.	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Ölsäuredirhodanid	öl.ig	16.10	14.58	7.03	5.73	140.83	140.39	398.43	399.75
$CH_3(CH_2)_7\dot{C}H \cdot \dot{C}H(CH_2)_7CO_2H$								(NZ)	(Rast)
SCN SCN								406.7	
Elaidinsäuredirhodanid	79.5	16.10	16.18	7.03	6.76	140.83	140.13	398.43	398.30
$CH_3(CH_2)_7\dot{C}H \cdot \dot{C}H(CH_2)_7CO_2H$									
SCN SCN									
Brassidinsäuredirhodanid	58	14.11	14.38	6.44	5.94	123.46	122.55	454.50	457.84
$CH_3(CH_2)_7\dot{C}H \cdot \dot{C}H(CH_2)_{11}CO_2H$									
SCN SCN									



其後 H. P. Kaufmann⁽⁵⁾ 及 D. Holde⁽⁶⁾ 氏等は 各、獨立に 不飽和脂肪酸ロダン化物の單離を行ひ、著者と 同一結果を得た事を相次いで Chemische Umschau 誌上に報告した、Kaufmann 氏⁽⁵⁾ は更に エレオステアリン酸 トリグリセリドの ロダン化

物を分離し 更に 之等のロダン化脂肪酸より マーカプト酸, スルホン酸, Disulphid 等 種々の硫黄化合物の合成し得る事を指摘した。

以上研究結果を見るに trans- オレフィン酸の チロダニッドは 結晶性であるが cis- オレフィン酸 及 Polyethylen 酸のロダニッドは すべて油状である。斯の如く 比較的 不安定な油状の ロダン化脂肪酸を 一定の mp. を有する結晶性化合物に導くことは ロダン化反應を 油脂化學に於る有力なる研究手段として 利用するにも 亦 ロダン化脂肪酸を種々の用途に供するにも 極めて重要と考へられてゐる。然るに ロダン化脂肪酸に Carboxyl 基の確認反應を試みると Carboxyl のみならず Rhodan-radical に作用の及ぶためか、結晶化は非常に困難で どの反應によるも 一定の mp. を有する結晶性誘導體は得られなかつた。夫故 ロダン化脂肪酸に直接 Carboxyl 基の 確認劑を作用せしむる事を止め、液體の不飽和酸を 先づ 高融點の結晶性誘導體に導き、然る後 之をロダン化する手段を採つた。

2. cis-Monoethylen 酸の結晶性誘導體

p-Halogen- 及 p-Phenyl Phenacylester の合成

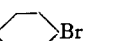
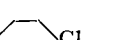
液體不飽和酸の結晶性誘導體の合成は 之又 油脂化學に於て重要な問題である。著者⁽⁷⁾は 前に Reid⁽⁸⁾ 及 Drake⁽⁹⁾ 氏 等の方法により、數種の cis- オレフィン酸ナトリウムに種々の ω -Bromacetophenon 置換體を反應せしめて新化合物として、

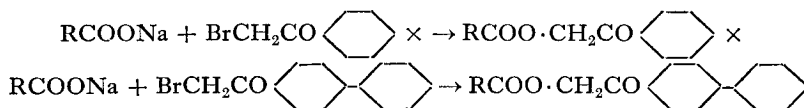
$C_nH_{2n-3}O_2 \cdot CH_2CO \text{---} R$ なる一般式にて表さるゝ結晶性のオレフィン酸 -p-置換 -Phenacylester を多數合成した。(第2表)

Tabelle 2.

p-Phenyl- und p-Halogenphenacylester der cis-Olefinsäuren.

	FP °C	JZ		X-Gehalt		Mol-Gew.(Ras)	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
p-Phenyl- ω -oleylacetophenon $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOCH_2CO \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$	61	53.3	53.8	0	—	—	—
p-Brom- ω -oleylacetophenon $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOCH_2CO \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} Br$	46	53.0	53.7	16.7	16.4	479.2	446
p-Chlor- ω -oleylacetophenon $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOCH_2CO \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} Cl$	40	58.4	58.5	8.16	8.17	434.8	482
p-Phenyl- ω -erucylaceto phenon							

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	76	47.7	47.1	0	—	532.4	476
p-Brom- ω -erucylacetophenon ⁽⁸⁾							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	62.5	47.4	47.4	14.9	15.4	535.3	572
p-Chlor- ω -erucylacetophenon ⁽⁸⁾							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	56	51.7	51.0	7.22	7.71	—	—
p-Phenyl- ω -cetoleylacetophenon							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	72.5	47.7	46.9	0	—	532.4	527
p-Brom- ω -cetoleylacetophenon							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	60.5	47.4	47.0	14.9	15.4	535.3	528
p-Chlor- ω -cetoleylacetophenon							
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOCH}_2\text{CO}$ 	54.5	51.7	51.8	7.22	7.20	490.8	559

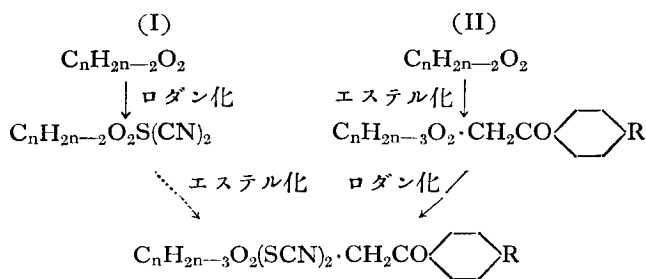


3. cis-Monoethylen 酸-p-置換-Phenacylester のロダン化

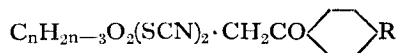
オレイン酸デロダニッドの 結晶性誘導體

p-Phenyl- 及 p-Halogen- ω -9. 10-oleodirhodanstearylacetophenon の合成

cis-Monoethylen 酸の代表として オレイン酸をとり、其 4 種の結晶性 Phenacylester をロダン化した。即 反應(I)に示す如くロダン化後 エステル化せず反應(II)に



示す如く 第1段に於て液体オレイン酸を エステル化結晶せしめたる後、第2段に於て之に ロダン化し cis- オレイン酸-デロダニッドの最初の結晶性誘導體として



なる 一般式にて表さるゝ 4 種の新化合物を得た。⁽¹⁰⁾(第3表)

Tabelle 3.

p-Phenyl- und p-Halogen- ω -9.10-oleodirhodansterylacetophenon
(Phenacylester des Ölsäuredirhodanides.)

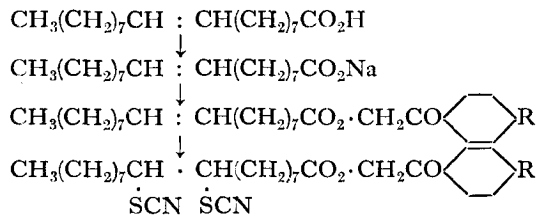
	FP °C	S-Gehalt		N-Gehalt	
		Ber. %	Gef. %	Ber. %	Gef. %
p-Phenyl- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	54	10.84	10.50	4.73	4.54
p-Jod- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{J}$	48	9.98	9.70	4.36	4.27
p-Brom- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Br}$	43	10.77	10.27	4.71	4.65
p-Chlor- ω -9.10-dirhodanstearylacetophenon $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{SCN}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{SCN}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Cl}$	ölig				

元素分析によると 之等の化合物は 2 個の -SCN 基を 持つてゐる. 而して 之等の SCN 基が 脂肪酸基の CH_3 - より 第 9.10 番の炭素間の 二重結合に添加したと想像されるが, 實驗的に確證する爲に 飽和酸 及 不飽和酸の p-置換-Phenacylester の沃素價(Wijs 法)を測定すると 不飽和酸の Phenacylester は 計算量のハロゲンを 吸収するが 飽和酸の Phenacylester は ハロゲンを吸収しない.

	JZ	
	Ber.	Gef.
$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2(\text{I}): \text{F}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	53.3 (+2J)	53.8
$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Br}$	53.0	53.7
$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Cl}$	58.4	58.5
$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2(\text{II}): \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	0	0
$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Br}$	0	0
$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{Cl}$	0	0

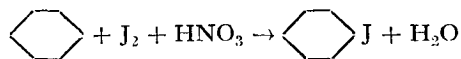
即 脂肪酸基に結合する Phenylacetyl 基 $-\text{CH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{R}$ は ハロゲンの添加作用

に實際上 indifferent である。従つて 上記の ロダン化反應は 次の如く行はるゝことを確證した。⁽¹⁰⁾



5. p-Jod- ω -bromacetophenon の合成

エステル化に用ひた p-Jod- ω -bromacetophenon $\text{BrCH}_2\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{J}$ の中間體 p-Jodacetophenon $\text{CH}_3\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{J}$ は Reid 氏⁽⁹⁾等の 原報によると 收量過少である。其 原因は 同氏等の 原處方によると Friedel-Crafts 反應の進行中 Aluminium-chlorid の大過剰が存する結果、之が 沃素化合物に分解作用を及ぼすためと考へられる。著者⁽¹¹⁾は 反應中 各反應成分が 等分子比に存在する如く 反應條件を改良することにより Keton の收量を 著しく増加せしめ得た。此 事實は一般に Aluminium-chlorid と副反應を生じ易き 反應成分のある時 注意すべき原則である。又 p-Jodacetophenon を 製するに用ひた Jodbenzol は 從來 一般に行はれてゐた Sandmeyer 氏反應⁽¹²⁾よりも Brewster 氏等⁽¹³⁾の方法により Benzol と沃素との混合物を發煙硝酸にて酸化すると 容易に好收量が得られる。



6. 有機ハロゲンの定量

本文記載の ハロゲン化合物の内 ロダン誘導體のハロゲン含有量は Carius 氏法により定量したが、同法により 多數の測定を 迅速に行ふ事は困難である。エチルアルコールと 金屬ナトリウムを以て 有機ハロゲン化物を 還元する Stepanow-Bacon 兩氏法⁽¹⁴⁾によれば 脂肪酸ハロゲン化物のハロゲンは 迅速に滴定し得るが 本文に記載する p-Halogenphenacyl ester の如く ベンゼン核に結合せるハロゲンは 定量的に還元し得ない。著者は 金屬ナトリウムと 高沸點の高級アルコールを用ふる事により還元温度を高め 斯の如き安定なる有機ハロゲン化物を分解し ハロゲン含有量を迅速に

滴定し得た。而して 分解 及 滴定の好適條件を求め 容量法による有機ハロゲン定量の Semi-micro-method を得て、前記 Rhodanid 以外の ハロゲン化物は 本法によりハロゲンを定量した。

7. trans-Monoethylen 酸-p-置換-Phenacylester

cis-Monoethylen 酸と同様に trans-Monoethylen 酸も 其 Phenacylester のロダン化により $C_nH_{2n-3}O_2(SCN)_2 \cdot CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle R$ なる化合物が得られる。cis-Monoethylen 酸と同様 trans-Monoethylen 酸をエステル化して 先づ trans-Monoethylen 酸-p-置換-Phenacylester として第 4 表に掲ぐる 新化合物を製した。⁽¹⁵⁾

Tabelle 4.

p-Phenyl- und p-Halogenphenacylester der trans-Olefinssäuren.

$C_nH_{2n-3}O_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle X$	FP °C	JZ		X-Gehalt	
		Ber.	Gef.	Ber. %	Gef. %
p-Chlor- ω -elaidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle Cl$	56	58.39	58.17	8.16	8.25
p-Brom- ω -elaidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle Br$	65	52.97	52.07	16.68	16.82
p-Jod- ω -elaidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle J$	74	48.24	47.49	24.12	24.31
p-Phenyl- ω -elaidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle \text{C}_6\text{H}_5$	73.5	53.29	53.37	..	..
p-Chlor- ω -brassidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle Cl$	69.5	51.72	51.51	7.22	7.14
p-Brom- ω -brassidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle Br$	74.2	47.4	46.32	14.93	14.81
p-Jod- ω -brassidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle J$	84	43.59	44.51	21.80	21.45
p-Phenyl- ω -brassidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_{11}CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle \text{C}_6\text{H}_5$	85.6	47.02	46.94	..	..
p-Chlor- ω -cetelaidylacetophenon trans- $CH_3(CH_2)_9CH : CH(CH_2)_9CO_2CH_2CO \langle \text{Cyclohexyl} \rangle Cl$	69.5	51.72	50.59	7.22	7.24

p-Brom- ω -cetelaidylacetophenon						
trans-CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO 	74	47.4	—	14.93	—	
p-Jod- ω -cetelaidylacetophenon						
trans-CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO 	82	43.59	—	21.80	—	
p-Phenyl- ω -cetelaidylacetophenon						
trans-CH ₃ (CH ₂) ₉ CH : CH(CH ₂) ₉ CO ₂ CH ₂ CO 	84.5	47.68	46.84	..	..	

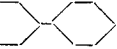
8. trans-Monoethylen 酸-p-置換-Phenacylester のロダン化

p-Phenyl- 及 p-Halogen- ω -9.10-elaidodirhodanstearylacetophenon の合成

trans-Monoethylen 酸の代表として オレイン酸の 立體異性體エライジン酸をとり
其 4 種の Phenacylester をロダン化して 4 種の化合物を得た。(16)(第5表)

Tabelle 5.

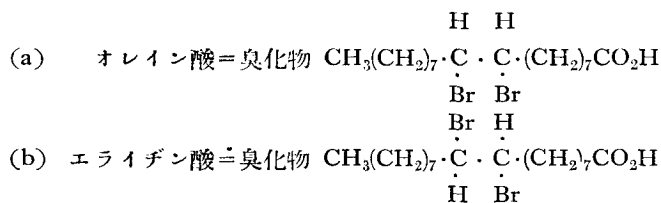
p-Phenyl- und p-Halogen- ω -9.10-elaidodirhodanstearylacetophenon.

	FP °C	S-Gehalt		N-Gehalt		X-Gehalt	
		Ber. %	Gef. %	Ber. %	Gef. %	Ber. %	Gef. %
p-Phenyl- ω -9.10-elaidodirhodanstearylacetophenon CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO  SCN SCN	92	10.82	10.90	4.73	4.88	0	—
p-Jod- ω -9.10-elaidodirhodanstearylacetophenon CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO  SCN SCN	88	9.98	9.47	4.36	4.34	19.76	—
p-Brom- ω -9.10-elaidodirhodanstearylacetophenon CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO  SCN SCN	79	10.77	10.80	4.71	4.51	13.42	13.68
p-Chlor- ω -6.10-elaidodirhodanstearylacetophenon CH ₃ (CH ₂) ₇ CH · CH(CH ₂) ₇ CO ₂ CH ₂ CO  SCN SCN	69	11.64	11.53	5.09	5.29	6.44	6.75

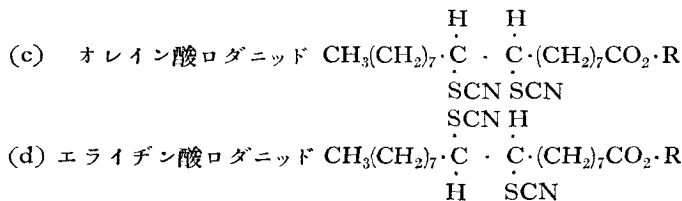
之等のロダン化物は エーテル溶液より 白色針狀結晶として 析出する。其 mp.
いづれも相當する cis-Monoethylen 酸の誘導體の mp. よりも高い。元素分析による
と 之等の化合物は 2 個の -SCN 基を持つてゐる。cis- 酸の場合と同様にして -SCN
基は 第 9.10 番の炭素間の 二重結合に添加せる事を確證した。

Monoethylen 酸 dirhodanid の立体構造⁽¹⁶⁾

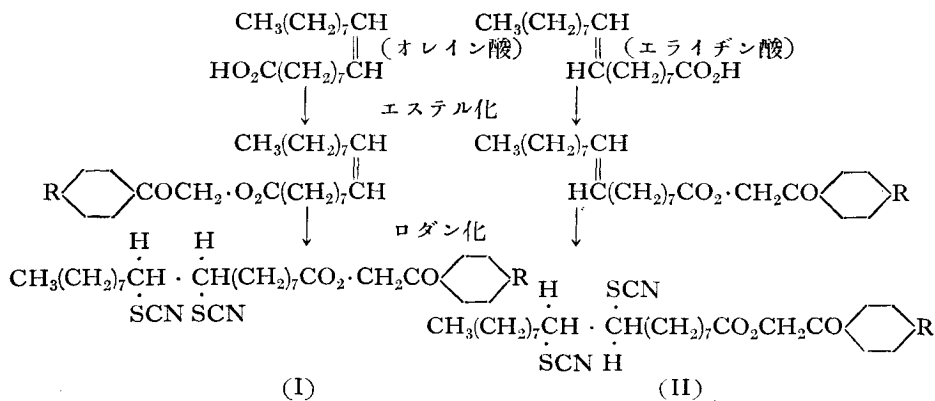
cis- 及 trans-Monoethylen 酸ジロダン化物の立体構造は 未だ 確定しないが trans 型 エライデン酸 及其 Phenacylester の ロダン化物の mp. は cis 型 オレイン酸 及其 Phenacylester のロダン化物の mp. より高く、宛も trans 型 エライデン酸の臭化物の mp. が cis 型オレイン酸の臭化物の mp. より高いと同様の関係にある。故に 今 cis- 及 trans-Monoethylen 酸の Dirhodanid が夫々 cis- 及 trans-Monoethylen 酸の Dirbromid と相当する 立体構造を有するものと假定し、オレイン酸臭化物 及 エライデン酸臭化物の立体構造が 鈴木所員等⁽¹⁷⁾の推定された如く、夫々 (a) 及 (b) の如きものならば、



オレイン酸ロダニッド 及 エライデン酸ロダニッド 及 Phenacylesrer の 立体構造は



(c) (d) の如く、又 合成反応 は (I) 及 (II) の如く行はるゝ事を推定し得られる。



Polyethylen 酸のロダン化

リノール酸チロダニッド

リノール酸ロダン化物に就て D. Hold 氏⁽⁶⁾の報告があるが 分析数値は 著しく理論数を離れ 純度低きリノール酸を用いたため ロダン化物を精製し得なかつたことを述べてゐる。著者は 先年脂肪酸臭化物を 亜鉛末と メタノール硫酸を以て還元し 容易に理論数の沃素價を示す Polyethylen 酸の得らるゝ事を報告した。⁽¹⁸⁾ 本法により Tetrabromstearinsäure (mp. 114°) を還元して得た リノール酸メチルエステルに ロダンを添加して 理論数の分析数値を示す Dirhodanid を得た。リノール酸メチルチロダニッドは微黄色澄明な油で 二重結合 1 個を有し、理論数の沃素價を示す。本化合物は Monoethylen 酸チロダニッドの合成に續いて、D. Holde 氏の報告前 之と獨立に Rollet 氏法により Tetrabromstearinsäure を還元して得たリノール酸のロダン化によつて 合成したものである。Polyethylen 酸のロダン化物に就ては 更に 研究を進めて報告したいと思ふ。

総 括

cis- 及 trans-Monoethylen 酸の Carboxyl の エステル化反應 及 二重結合のロダン化反應を 適當な順序に組合せて cis- 及 trans-Monoethylen 酸チロダニッドの最初の 結晶性誘導體として p-Phenyl- 及 p-Halogen- ω -dirhodansterylacetophenon を合成し 其 反應機能を明かにし 立體構造を推定した。

文 献

- (1) E. Söderbäck, Ann., 1919, **419**, 217; 1925, **443**, 142.
- (2) H. P. Kaufmann, Arch. Pharm. u. Ber. Deutch. Pharm. Ges., 1925, **35**, 675.
木村, 工業化學雜誌, 昭 4, **32**, 458.
- (3) H. P. Kaufmann, Z. Unters. Lebensm. 1926, **51**, 15; Ber., 1926, **59**, 1390; Stadlinger, u. Tschirch, Ch. Ztg., 1928, **35**, 150; Seif. Ztg., 1928, **55**, 297; Dittmer, Chem. Umsch., 1928, **35**, 150; Seif. Ztg., 1928, **55**, 337; Steger u. Van Loon, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1928, **47**, 471; 木村, 工業化學雜誌, 昭 4, **32**, 607; 昭 5, **33**, 761; 951; 獨逸油脂學術研究本部 (Wizöff.), Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett-

- und Wachsindustrie, Stuttgart, 1931, 94.
- (4) 木村, 工業化學雜誌, 昭 5, **33**, 157; Chem. Umsch., 1930, **37**, 72.
- (5) H. P. Kaufmann, Chem. Umsch., 1930, **37**, 113.
- (6) D. Hold, Chem. Umsch., 1930, **37**, 173.
- (7) 木村, 工業化學雜誌, 昭 7, **35**, 643; 木村, H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Berlin, 1933, 127; 129.
- (8) E. E. Reid and W. L. Judefied, J. Am. Ch. Soc., 1920, **54**, 1043.
- (9) N. L. Drake and J. Bronitzky, J. Am. Ch. Soc., 1930, **52**, 3715.
- (10) 木村, 工業化學雜誌, 昭 8, **36**, 622.
- (11) 木村, 工業化學雜誌, 昭 9, **37**, 338; 木村, Ber., 1934, **67**, 394.
- (12) L. Vanino, Präparative Chemie, München, 1922, 2 Aufl., B. 2, 405.
- (13) F. B. Dains and R. Q. Brewster, Organic Synthesis, Collect. Vol. I. 1932, 316.
- (14) A. Stepanow, Ber., 1906, **39**, 4056; C. W. Bacon, J. Am. Ch. Soc. 1909, **31**, 49; 馬詰哲郎 及 紀喜一郎兩氏, 工業化學雜誌, 大正 12, **26**, 1138.
- (15) 木村, 工業化學雜誌, 昭 9, **37**, 341.
- (16) 木村, 工業化學雜誌, 昭 9, **37**, 133.
- (17) Proc. Imp. Acad., Japan. 1931, **7**, 379.
- (18) 木村, 工業化學雜誌, 昭 6, **34**, 959.