

不飽和脂肪酸の化學 (第九報)

γ -linoleo-tetrabromostearic acid の立體構造

丸 山 勉

linolic acid の立體異性體の數は 二重結合の cis-trans 組合せから 理論的に計算して 4 種存在し得る。現在 linolic acid なりと 報告されて居るものも 4 種ある。即ち (1) Br 添加物として mp. 114°C (α -linolic acid) (2) 常温に於いて Br 添加物が 液體のもの (β -linolic acid) (3) 添加物として mp. 60°C (γ -linolic acid) (4) Br と添加物として mp. 58°C δ -linolic acid.

其の内 α -linolic acid については、既に 前報⁽¹⁾ に於いて報告した如くである。 β -linolic acid の構造については Y. Inoue & B. Suzuki⁽²⁾ が 2 箇の 二重結合の内 carboxyl group に近い方のものは trans 型であることを報告して居るが、更に も一つの 二重結合は不明である。この點については 次報で研究の結果を發表する豫定である。

δ -linolic acid に付いては Santiago & West⁽³⁾ の報告があるが 果して 稱するが如く linolic acid の立體異性體なるや 否やは 直に 斷することが出来ない。將來の研究に待つべきである。

却説 今回報告するのは γ -linolic acid 及び γ -linoleo-tetrabromostearic acid (γ -tetrabromide) についてである。

著者の 試料に用ひた γ -linoleo-tetrabromostearic acid は Matthes & Balze⁽⁴⁾ が得たと報告せるもの、K. Takahashi⁽⁵⁾ の linolic acid の 臭素化の際に於ける異性化の

(1) T. Maruyama & B. Suznki; Proc. Imp. Acad. VIII (1932) 186.

T. Maruyama; 化研講演集 第3輯(昭和8年) 87頁.

(2) Y. Inoue & B. Suzuki; Proc. Imp. Acad. VIII (1931) 15.

(3) Santiago & West; Philippine I. Sci. 32 (1927) 41.

(4) Matthes & Bolze; Arch. Pharm. 150 (1912) 225.

(5) K. Takahashi; 日化. 大正8年 40, 232.

研究に於いて得たるもの及び Santiago & West⁽⁶⁾の報告せるものと同一のものであらうと思はれるが以上の研究は Br 添加物の mp. 及び Br の含量の定量に止り直接の構造研究については何等研究報告なく、著者の取扱つた γ -tetrabromid と同一物なりとは推定に止まる。

著者は α -tetrabromide を得る目的で大豆油（豊年製）（500 gr）を常法に従つて alcoholic potash にて加水分解して得た總脂肪酸を石油エーテル中にて、冷却して臭素化した。其の際生成せる沈澱（主として α -tetrabromide 及び linolenic acid の臭化物）を濾過し、 α -tetrabromide を methylalcohol から再結する。此際温 methylalcohol に不溶のものは主として hexabromide であつて、保温漏斗を用ひて濾過し、冷却放置せしむれば α -tetrabromide が結晶し来る。結晶を濾過し去つた母液の methyl alcohol を蒸發し、濃縮し、冷所に放置する時は更に結晶を生じる。これは主として γ -tetrabromide である。これを 94% ethyl alcohol から charcoal を用ひ再結すれば精製品が得られる。又臭素添加を行つた際の石油エーテル母液を濃縮し、長時間冷所に放置すると多量に結晶を生じる。

これは主として γ -tetrabromide であつて、保冷漏斗を用ひポンプにて強く吸引濾過し、94% ethyl alcohol で再結する。前者と合して収量 80 gr. 更に兩者を合せ再結精製した。mp 60°C Br: 53.41 $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ として理論數 Br: 53.29.

この γ -tetrabromide を作る γ -linolic acid が α -linolic acid の立體異性體であることは、 α -linolic acid の異性化にて出來ると云ふ前記 K. Takahashi⁽⁷⁾の研究にて想像されるが、當時 K. Takahashi は linolic acid の構造即二重結合の位置は現在決定されたるものとは異つた位置であると解釋して居たしするから、實驗の順序として先づ γ -tetrabromide を debromination した γ -linolic acid の構造を明かにせんとした。

しかしこの實驗には難點が生じる。即 debromination の際に異性化作用が伴ふことである。又異性化は臭素添加の際にも生ずる恐れがあるのである。linolic acid

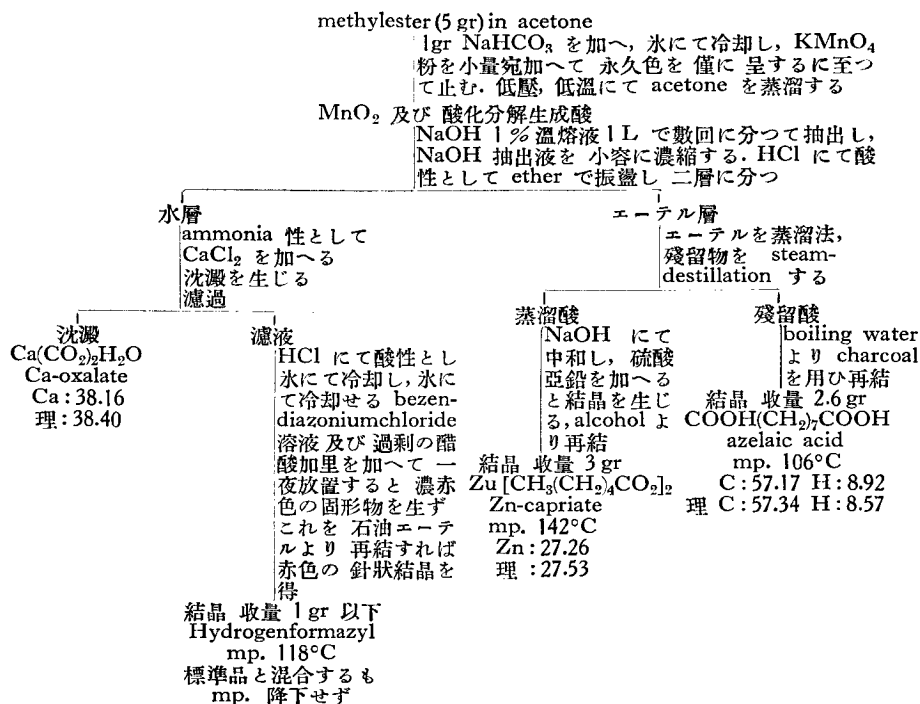
(6) loc. cit.

(7) loc. cit.

の各異性體の混合より臭素添加に依らず、其の儘直接に分離して、其の純度を保證する方法が現在のところ見つからないから、果して異性化が何れの操作にて惹起されるやを證明し決定することが出来ない。しかしながら實驗的には其の際の異性化は一小部分で大部分は original の acid を得られるのであるから、 γ -linolic acid なりと見做し、且つ酸化生成物の收量に注意して研究を進めた。

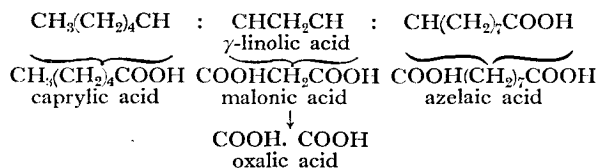
γ -tetrabromide (12 gr) を 18 c.c. の methyl alc. に溶し 6 gr の亜鉛末を加へ、濃硫酸と methyl alc. の混合 (8 c.c. H_2SO_4 :60 c.c. methyl alc.) を滴下して脱臭作用と同時に methylester 化することは常法の如し。

生成せる γ -linolic acid methylester を石油エーテルで抽出し、石油エーテル溶液を無水硫酸曹達にて乾燥後、蒸溜し去ると γ -linolic acid の methylester が得られる。收量 6 gr C:77.40 H:11.92 $C_{19}H_{32}O_2$ として理論數 C:77.47 H:11.64 沃素價 173.13 理論數 181.4 この methylester を acetone に溶し $KMnO_4$ にて酸化した。操作は屢、既報せる通りであるから詳記するを略し以下に表記する。

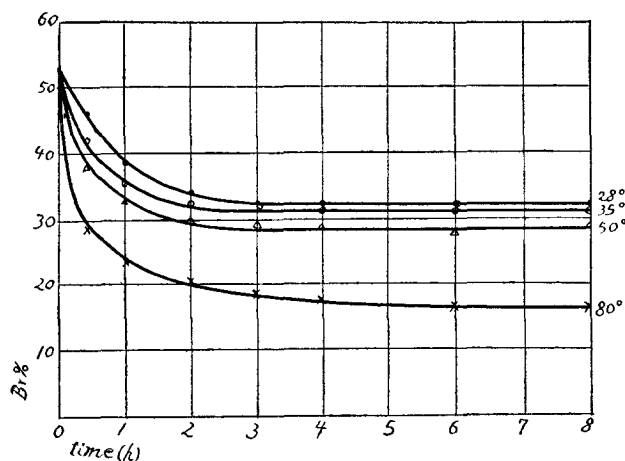


不飽和脂肪酸の化學

以上の分解物から 下式の如く γ -linolic acid は α -linolic acid の 立體異性體 即
二重結合は 同位置にあることが知られる。



次に γ -tetrabromide の立體構造を定めんが爲に 本研究 前 各報を通じて 論じたる



28°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	44.58	1/2	40.20	1/2	37.14	1/2	27.02
1	38.20	1	34.53	1	32.35	1	21.01
2	34.44	2	33.17	2	31.18	2	20.92
3	32.95	3	33.30	3	29.85	3	18.51
4	32.75	4	31.75	4	28.77	4	17.36
6	32.14	6	31.84	6	28.34	6	16.48
8	32.23	8	31.66	8	28.87	8	16.23
24	32.21	24	31.59	24	26.30	20	15.72
48	32.09			48	20.04	32	15.14
				72	16.67	48	14.97
				96	15.26		
				120	13.97		
				172	12.97		

理論に従ひ alcoholic potash に依る dehydrobromination を適用したのである。

γ -tetrabromide 5.7 gr, KOH 5 gr, absolute ethyl alcohol 153c.c. の割合に反應液を調製し、反應中 各 時間毎に pipet を用ひ 少量宛取出し、鹽酸にて酸性とし、ether にて抽出する。ether 抽出後を 無水硫酸曹達にて乾燥し、ether を蒸發し、殘留液狀酸を低壓乾燥器中に 1 夜放置し、乾燥後 其の内に含有せる Br を定量した。

100°C 以上に於いては 封管を用ひて 反應せしめたが爲に 正確に時間毎に Br を定量することが出来なかつたので、10 時間後に於ける Br の含量を定量した。

時間(時)		Br %
100°C	10	9.61
120°C	10	4.69
150°C	10	1.07
170°C	10	0

圖 及び 表から考察するに、前報の α -tetrabromide の場合に比し 脱臭化水素反應に對し 抵抗が強いことが窺はれる。即 3 分子の HBr は 比較的容易に離脱しやすく、最後の 1 分子の HBr が取去られ難いことが認められる。この 1 分子の HBr が離脱し難いのは eladio-dibromostearic acid と 類似の現象であつて トランス型の特徴であり、従つて γ -tetrabromide には少くとも 1 箇の トランス型を有することが暗示される。

次に各 dehydrobromination の各階梯に於ける 生成物の構造を研究し 如何なる風に dehydrobromination が 惹起して居るかを研究した。

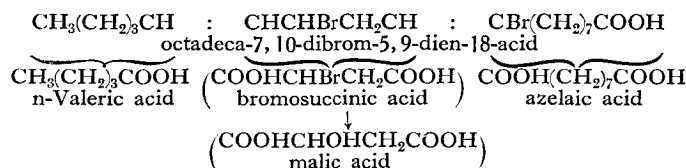
γ -tetrabromide 10 gr, KOH 8.8 gr, absolute alcohol 265 c.c. を混合し 28°C で攪拌しながら反應せしめ、1 時間半後 鹽酸を加へ 酸性として反應を中止せしむ。alcohol を約 2/3 蒸溜し去り、多量の水を加へ、ether にて抽出する。ether 抽出液を無水硫酸曹達にて乾燥後、ether を蒸溜し去れば、褐色を帶びた油狀酸を得。これを absolute methyl alcohol 100 c.c. に 温めて溶し、charcoal を加へて 温い内に濾過し 脱色せしむ。更に charcoal を用ひて 充分濾液を清澄にし、全容を 20—25 c.c. 迄 濃縮する。冷却放置すると 微黄色の精製酸が 器底に集る。これを decant し 小容の冷 methyl alcohol にて洗滌し、低壓乾燥器中で充分乾燥せしむ。收量 6.4 gr Br : 36.65 $C_{18}H_{30}O_2$ として 理論數 36.49。

この酸 5 gr. を常法に従ひ methylester とし, acetone 溶液中にて KMnO_4 にて酸化した. 以下の表の如し.

metylester (5 gr.) in acetone 1 gr. NaHCO_3 を加へ, KMnO_4 粉を永久色を呈する迄 加へる 低壓低温で acetone を蒸溜する MnO_2 及び 酸化生成酸 NaOH 1% 温溶液 1 L で 抽出 NaOH 抽 出液を 湯煎上で濃縮 酸性として ether で 振盪 二層に分つ		
水層	エーテル層	
ammonia 性として CaCl_2 を加へる 沈澱物なし 即 oxalic acid 存在せず 湯煎上にて蒸發乾涸 し, alcohol 洗滌液 を蒸發乾涸 少量の殘留物あれども 有機物ならず	エーテルを蒸溜し steam destillation する NaOH にて中和し, ZnSO_4 溶液を加へ, 沈澱を alcohol か ら再結する 結晶 収量 1.3 gr. $\text{Zn}(\text{C}_5\text{S}_2\text{O}_{12})_2$ Zn-Valerate mp. 154°C ZnO : 30.30 理: 30.39	殘留酸 boiling water より chareoal を用ひて 再結 濾過 結晶 収量 1.1 gr. $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ azelaic acid mp. 106°C C: 57.45 H: 8.89 理 C: 57.39 H: 8.57 濾液を濃縮 冷却 放置す れば azelaic acid の少量 が結晶し來る. これを濾 過し, 其の 濾液中に malic acid を 驗出し得 ず

上記の如く n-Valeric acid 及び azelaic acid を得たが oxalic acid は 得られなかつた. 後式に示す如く 以上 2 酸の生成からして 更に α -bromosuccinic acid 乃至 それから誘導された malic acid の生成が豫想されるが 検出し得なかつた.

然しながら 以上 2 酸の 収量 及び oxalic acid を検出し得なかつたこと 及び 後記するが如く 更に 脱 ハロゲン水素反應の 進行したものについての研究からして 2 分子の HBr が脱離して得られる酸は 次の構造を有することが知られる.



著者の方法では elaido-dibromostearic acid⁽⁷⁾ の 際の dehydrobromination と同じく, Br の位置が 9 であるか, 10 であるかは 知ることが出来ない. しかしながら二重結合の生成した位置は 臭素の位置の如何に係らず 知ることが出来るから, 著者の目

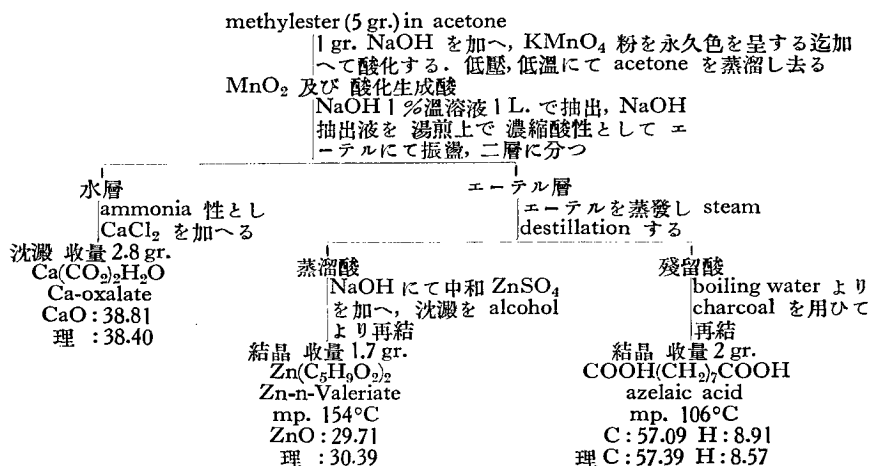
(7) T. Maruyama & B. Suzuki: Proc. Imp. Acad. VII (1931) 379.

T. Maruyama: 化研講演集 第 3 輯 (昭和 8 年) 79 頁.

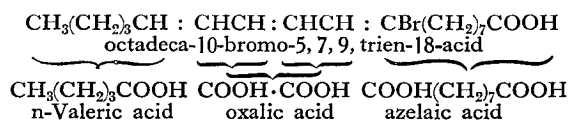
的には Br の位置を明瞭に知る必要はない。

次に 80°C に於いて γ -tetrabromide 10 gr., KOH 8.8 gr., absolute alcohol 265 c.c. を混合し 上例の如く反應せしめ, 1 時間後 鹽酸酸性とし 反應を中止せしむ. 前例と同様な精製法にて 極微黄色の精製酸を得. 收量 6 gr. Br 22.59 % $C_{18}H_{29}BrO_2$ として 理論數 Br : 22.38.

methylester として酸化するに次の如し.



以上の如く n-Valeric acid, oxalic acid, azelaic acid を 酸化分解生成物として得た. 故に これ等分解生成物から 3 分子の HBr が取去られた酸は 次の如き構造を有することが知られる.



但し 前の場合と同じく Br は 9 であるかも知れない.

次に HBr が 全部脱却したものについての結果は 以下の如し. γ -tetrabromide (15 gr.), KOH (13.2 gr.), absolute alcohol 298 c.c. を混合し, 封管に入れ, autoclave を用ひて 150°C に 10 時間保つた. 10 時間後 瓦斯を消し, 冷却せしめ, 冷却後 封管を破り, HCl にて酸性とし, alcohol の大部分を蒸發し去り, 水を加へ ester で抽出し

た. ester 抽出液を 無水硫酸曹達で乾燥し, ester を蒸溜し去ると 粗製酸を得. 收量 6 gr. Br: 0.78 %. この粗製酸を 前 各例の如く charcoal を用ひ methyl alcohol にて 數回 精製した. 極微黃色油狀の液體として得られた. C: 77.74 H: 10.90 $C_{18}H_{28}O_2$ と して 理論數 C: 78.19 H: 10.22. 水素價 182.5 理論數 324.3 (但し二重結合 4 箇 或ひ は三重結合 1 箇と二重結合 2 箇ありとして) 酸化から計算せる分子量 276.85 $C_{18}H_{28}O_2$ として 理論數 276.22.

この酸を methylester として酸化したる結果は 次表に示すが如し.

methylester (2 gr.) in acetone		
0.5 gr. $NaHCO_3$ を加へ, $KMnO_4$ 粉を永久色を呈する迄加へ 酸化する. alcohol を低壓, 低温で蒸發する		
MnO_2 及び 酸化生成物		
NaOH 1% 溫溶液 500 c.c. で抽出 NaOH 抽出液を 湯煎上で濃縮 鹽酸酸性とし, ether にて振盪し, 二層に分つ		
水層性	エーテル層	
ammonia 性とし $CaCl_2$ 溶液を加へる	エーテルを蒸發し steam distillation をする	
沈澱 收量 0.7 gr.	蒸溜酸	残留酸
$Ca(CO_2)_2 \cdot H_2O$	NaOH にて中和し $ZnSO_4$ を加へる 全量を 湯煎上にて蒸發乾涸し, 溫アルコールにて抽出し, 冷却し, 結晶せしむ	boiling water に溶ける. 樹脂狀物質を 多量に含む boiling water 溶液を 濾過する時 この 樹脂狀物質は濾紙に残る. 濾液を charcoal にて清澄にし冷却すると結晶を生じる
Ca-oxalate	結晶 收量 0.4 gr.	結晶 收量 0.3 gr.
CaO: 38.89	$Zn(C_9H_{19}O_2)_2$	$COOH(CH_2)_7COOH$
理: 38.40	Zn-Valeriate	azelaic acid
	mp. $154^\circ C$	mp. $106^\circ C$
	ZnO: 29.98	C: 57.09 H: 9.55
	理: 30.39	理 C: 57.39 H: 8.57

各 酸化分解生成物は 他の場合に比し, 收量が 甚だ悪く 且つ 多量の 樹脂狀物質を生じる.

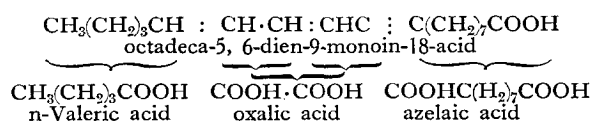
この樹脂狀物質は 不飽和結合の重合により 生じたものであらうと想像されるが, この重合は 酸化操作中に生じたものではなく, 既に dehydrobromination の 過程に於いて 惹起して居ることは 精製酸の水素價 及び 酸價より知られる.

水素價は 182.5 であつて 理論數より はるかに小なるに反し, 酸價より計算せる分子量は 276.85 で 理論數 (276.22) と一致して居る. 酸價に依る分子量は 絶對的分子量を 常に示すものでなく, 寧ろ 一般的に carboxyl 基の全量に對する割合を示すも

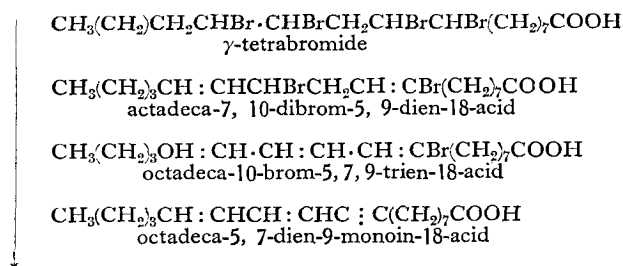
のであるから、この場合は carboxyl 基は 何等の變化も受けず、不飽和結合のみが dehydrobromination に際して 重合されたことが窺はれる。従つて 精製酸として 取扱つたものも 重合酸との混合物であらう。

重合酸と混合して居ても 酸化分解に於ける 分解される箇所は變らないと考へられるが 故に 混合物の儘 酸化したのである。

前表の 酸化分解の結果から 收量は悪いが oxalic acid, n-Valeric acid, azelaic acid, を得たことから、全部 HBr が脱却したる酸は 次の構造として組立てられる。

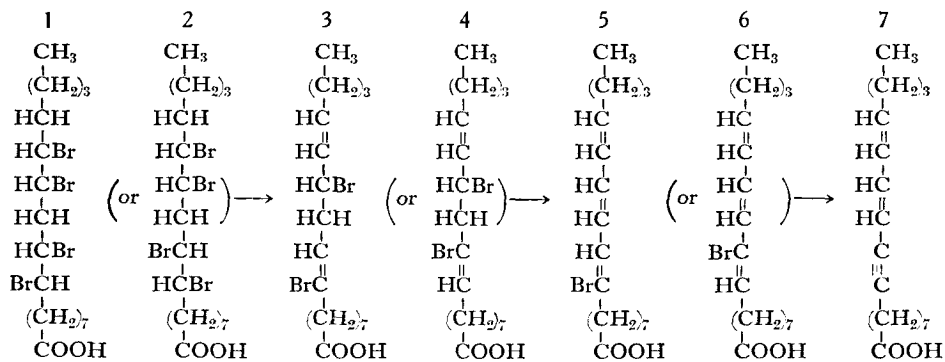


以上 各階梯に於ける dehydrominination を綜合すれば 次の 進行することが知られる。

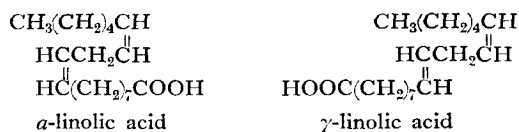


即 γ -tetrabromid の 6 及び 7 の Br が HBr として取去られる時は 共軛二重結合を生じ、9 及び 10 の Br が取去られる時は 9,10 間に三重結合を生じ 且つ 9,10 間の最後の HBr の脱離は 比較的 強い抵抗を示すことよりして 6 及び 7 の Br は oleo-dibromostearic acid の Br に類し、9,10 の Br は elaido-dibromostearic acid の Br に類して居る。換言すれば 6 及び 7 の Br は 互に cis の位置を占め、9 及び 10 の Br は trans の位置を占めるものと考へられる。

故に dehydrobromination は 次の如き立體構造を採つて 進行するものである。



γ-tetrabromide の configuration からして 其の 原酸たる γ-linolic acid の 二重結合は 9—10 間では トランス であり 12—13 間では シス であることが知られる。今迄の例に倣ひ 其の 構造式は 次の如く記すことが出来る。



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。