

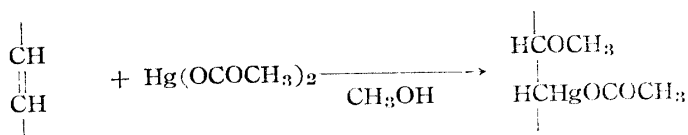
不飽和脂肪酸の金属附加化合物 (第1報)

不飽和脂肪酸メチルエステルの 醋酸第二水銀附加化合物

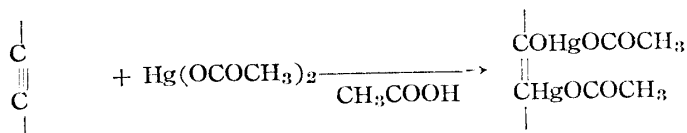
平 山 修・野田万次郎

OSAMU HIRAYAMA and MANJIRO NODA: Metallic Addition Compounds of Unsaturated Fatty Acids. I. Mercuric Acetate Addition Compounds of Methyl Esters of Unsaturated Fatty Acids

醋酸第二水銀の二重結合に対する附加反応に関しては、オレフィンについて既に多くの研究⁽¹⁾がある。油脂部面に於ては、最初 LEYS⁽²⁾ によつて始められ、次いで RALSTON⁽³⁾ 等によつて脂肪酸エステルについての実験が行われ、そして更に、脂肪酸に醋酸水銀を作用させてオレイン酸及びエルシン酸の精製法を提唱した BERTRAM⁽⁴⁾⁽⁵⁾ の報告がある。二重結合に対するこの反応は、RALSTON 等によればメタノール溶媒で次の如く進む。



一方三重結合に対する反応に関しては、MYDDLETON⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ 等のアセチレン酸についての研究がある。彼等によれば三重結合の位置が末端部でないときは次の如く反応する。



著者等は、之等脂肪酸エステルの水銀化合物を不飽和脂肪酸エステルの分析へ応用すべく、その基礎的研究として本附加反応の条件、構造的差異による反応性の程度、並びに水銀化合物の諸性質を調べ、併せて反応の際の脂肪酸自体の異性化の有無についても調べた。

実 験

1. 試料脂肪酸

オレイン酸 (m.p., 13°C.; I. V., 89.5), エルシン酸 (m.p., 34°C.; I. V., 74.9), β -エレオステアリン酸 (m.p., 72°C.; I. V., 274.3), リシノレイン酸 (m.p., 5.5°C.; I. V., 84.8) は夫々オリーブ油, 菜種油, 桐油及びヒマシ油から常法に従つて製取, エライデン酸 (m.p., 43°C.; I. V., 89.0) ブラシジン酸 (m.p., 60°C.; I. V., 74.6) はオレイン酸, エルシン酸を夫々エライデン化する事によつて, ヌステアロール酸 (m.p., 48°C.; I. V., 89.4), ベヘノール酸 (m.p., 57°C.; I. V., 75.0) は夫々相応する二臭化物を苛性カリで脱臭化水素して得た。10-ウンデセン酸 (m.p., 24°C.; I. V.,

137.1) はリノレン酸の熱分解反応によつて、2-ドデセン酸、2-テトラデセン酸、2-ヘキサデセン酸及び2-オクタデセン酸は夫々相応する2-ブrom酸をジエチルアニンで脱臭化水素して合成した。之等脂肪酸はすべてメチルエステルとし、又リノール酸メチルエステル (I.V., 172.0) 及びリノレン酸メチルエステル (I.V., 259.9) は夫々四臭化ステアリン酸 (m.p., 114°C.) 及び六臭化ステアリン酸 (m.p., 181°C.) の脱臭素によつて得たものをそのまま試料脂肪酸エステルとして用いた。

2. 反応条件の検討

醋酸第二水銀の附加反応が種々の条件に支配され易い事は既にオレフィンについて知られている。そこで脂肪酸メチルエステルの場合の最適条件を求めめるため、次の操作によつて得た生成物中の水銀を分析し、この値より生成物の純度を推定して反応の際の溶媒の種類、その量、反応時間及び醋酸水銀の過剰量による影響を調べた。

操作： 不飽和脂肪酸メチルエステルを溶媒にとかし、理論量より過剰の醋酸水銀を加えて加熱後、蒸溜水を注加して沈降した生成物をエーテルで抽出する。このエーテル溶液を数回蒸溜水で洗滌して未反応の醋酸水銀を完全に除き、無水芒硝で乾燥後エーテルを減圧除去し、真空デシケーター中で完全に乾燥する。尙この操作では未反応のエステルが生成物中に混入してくるので、水銀の分析値を理論値と比較すれば反応の程度を推定する事が出来る。

(a) 溶媒の種類による影響： 第1表に示す如く、メタノール溶媒の場合が最も水銀分析値

第1表 溶媒の種類による影響 (試料はリノレン酸メチルエステル)

溶媒 a	醋酸第二水銀の過剰量 (%)	反応時間 b (分)	生成物の Hg (%)
醋酸	20	10	43.8
エタノール	〃	〃	46.8
メタノール	〃	〃	50.1
醋酸/メタノール (1/4)	〃	〃	48.5

a 試料1gに對し何れも3ccを使用. b 温度は80°C.

が高くなつた。これは本反応に溶媒が関与する結果である事は容易に推定出来るが、他面反応速度に於ても又生成物を精製する場合に於てもメタノールが他の溶媒より勝れているためと考えられる。よつて以下の実験はすべてメタノールを

第2表 溶媒の量による影響

試料	試料採取量 (g)	メタノール (cc)	收量 (g)	生成物の Hg (%)	
				理論値	分析値
オレイン酸メチルエステル	1	1	1.90	31.2	32.6
	〃	2	1.93	〃	32.8
	〃	4	1.92	〃	32.7
	〃	8	1.90	〃	32.3
	〃	20	1.89	〃	31.9
リノレン酸メチルエステル	1	2	3.84	51.7	50.5
	〃	4	3.89	〃	50.7
	〃	8	3.85	〃	50.6
	〃	20	3.82	〃	50.3
	〃	40	3.79	〃	49.8

註 反應温度 80°C., 反應時間 20分, 醋酸第二水銀 20%過剰.

溶媒に用いた。

(b) 溶媒の量による影響： 第2表に示す如く、醋酸水銀の量に比較して余り多量の溶媒を用いると水銀分析値は低くなつた。これは醋酸水銀が稀薄濃度になると反応速度が遅くなるためであつて

醋酸水銀 1g に対しメタノール 1~2cc が適当である。

第3表 醋酸第二水銀の過剰量による影響

リノレン酸 メチルエステル (g)	醋酸第二水銀の過剰量 (%)	収 量 (g)	生成物の Hg (%)	
			理 論 値	分 析 値
1	0	3.77	51.7	49.5
〃	20	3.89	〃	50.7
〃	50	3.88	〃	50.6
〃	100	3.89	〃	50.7

註 溶媒は何れもメタノール 4cc を使用、反応温度 80°C.,
反応時間 10 分。

し、オレイン酸メチルエステルでは 20 日間放置後水銀分析値 31.8% の生成物を得た。

第4表 反応時間の影響

試 料	試料採取量 (g)	メタノール (cc)	反応時間 (分)	収 量 (g)	生成物の Hg (%)	
					理 論 値	分 析 値
エルシン酸 メチルエステル	1	1	5	1.77	31.2	29.6
	〃	〃	10	1.82	〃	30.2
	〃	〃	20	1.85	〃	30.3
	〃	〃	30	1.85	〃	30.3
リノレン酸 メチルエステル	1	4	5	3.78	51.7	49.5
	〃	〃	10	3.89	〃	50.7
	〃	〃	20	3.93	〃	50.9
	〃	〃	30	3.92	〃	50.9

註 反応温度 80°C., 醋酸第二水銀過剰量 20%.

量より 20% 過剰の醋酸第二水銀を加え、80°C. で約 30 分反応させるときよい結果を得る事を知つた。尙生成物の精製には、反応液に多量の蒸留水を加え沈降してくる油状物を数回蒸留水で洗滌して未反応のエステルを除き、次いで上述の如くエーテル抽出、無水芒硝乾燥、エーテルを減圧除去後、真空デシケーター中に入れ暗所に 2 日間放置した。

第5表 不飽和脂肪酸メチルエステルの醋酸第二水銀附加化合物の水銀分析値

水 銀 化 合 物	Hg (%)	
	理 論 値	分 析 値
10-ウンデセン酸	41.0	40.6
オレイン酸	34.2	34.2
エルシン酸	31.2	30.9
2-ドデセン酸	39.9	39.4
2-テトラデセン酸	37.8	37.2
2-ヘキサデセン酸	35.9	35.3
2-オクタデセン酸	34.2	34.1
エライジン酸	34.2	33.3
アラシジン酸	31.2	30.1
リノール酸	45.8	45.5
リノレン酸	51.7	51.2
β-エレオステアリン酸	51.7	37.4
ステアロール酸	48.4	47.8
ベヘノール酸	45.3	44.5
リシノレイン酸	33.3	32.8

(c) 醋酸第二水銀の過剰量による影響：第3表に示す如く、20%以上過剰に加えても殆ど変化がなかつた。

(d) 反応時間の影響：第4表に示す如く、80°C. で 20 分加熱すれば殆ど完全に反応している。本反応は又常温でも徐々に進行

以上の結果

より本附加反応は、不飽和脂肪酸メチルエステルを無水メタノール(醋酸第二水銀 1g に対し 1~2cc の量)

にとかし理論

この方法に従つて種々の不飽和脂肪酸エステルの醋酸第二水銀附加化合物を精製し、之等の水銀を分析した結果は第5表の如くである。但し表中の理論値は、醋酸水銀が全部の不飽和部に附加し、二重結合の場合は RALSTON 等の式に、又三重結合の場合は MYDDLETON 等の式に従うものとして計算した。β-エレオステアリン酸の水銀化合物を除き他は殆ど理論値に近い値を示した。尙原脂肪酸のシス・トランス異性体ではシスの方が、又二重結合の位置による異性体ではカルボキシル基から遠ざかっているものの方が附加し易い傾向が

見られた。

3. 水銀化合物の性質

(a) 性状： すべて透明な粘稠性油状物で，ステアロール酸，ベヘノール酸及びβ-エレオステアリン酸の水銀化合物は黄色なるも他はすべて無色であつた。粘性はオレイン酸，リノール酸の順に大となり，リノレン酸の水銀化合物は水飴状であつた。

(b) 溶解度： オレイン酸，リノール酸及びリノレン酸の3種の水銀化合物について有機溶剤に対する溶解性を調べた結果は第6表に示す如く一般によくとけるが，リノール酸，リノレン酸の順にやゝとけにくくなり，石油エーテルにはリノール酸，リノレン酸何れも殆どとけなかつた。

第6表 溶解性

水銀化合物	醋酸エチル	アセトン	メタノール	エタノール	エーテル	ベンゾール	石油エーテル
オレイン酸	卅	卅	卅	卅	卅	卅	+
リノール酸	卅	+	卅	卅	卅	+	±
リノレン酸	+	+	卅	卅	卅	+	±

第7表 安定度

水銀化合物	Hg (%)		
	精製直後	3日後	6日後
オレイン酸	33.1	34.2	33.5
リノール酸	43.1	45.5	44.4
リノレン酸	47.2	51.1	49.9

(c) 安定度： 精製直後デシケーター中に入れ光をさけずに放置して水銀値の変化を調べた結果は第7表の如くであつた。3日後の分析値が最高になつたのは溶媒並に水分が完全に除去され生成物がより純粋になつた為であり，6日後の値が低下したのは変性による結果と推定される。尙本化合物を暗所に保存した場合は水銀値の低下は比較的少く，従つて本化合物の変性は光に原因する所が大であると考えられる。

(d) 塩酸による分解： 本化合物をメタノールに溶解し稀塩酸を加えるときは常温で分解反応が起り，第8表に示す如く，オレイン酸，リノール酸及びリノレン酸の各水銀化合物は夫々もとのエステルを再生したが，ステアロール酸の水銀化合物の場合は，その恒数及び2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンの橙色針状結晶を生ずる点からして炭素数18のケトン酸メチルエステルを生成した事を確認した。

第8表 再生脂肪酸エステルの恒数

原水銀化合物	再生脂肪酸エステル			
	Hg (%)	I.V.	S.V.	m.p., °C.
オレイン酸水銀化合物	0	86.1	190.1	---
リノール酸水銀化合物	0	172.3	190.8	---
リノレン酸水銀化合物	0.1	259.5	191.5	---
ステアロール酸水銀化合物	0.2	16.2	175.2	44.5

(e) 呈色： 本化合物はジフェニールカルバゾンのアルコール溶液で鋭敏に濃紫色を呈する事を知つた。

4. 異性化の有無

オレイン酸とエライデン酸及びエルシン酸とブラシデン酸のシス・トランスの異性体関係にある2組の脂肪酸について、夫々水銀化合物を生成し稀塩酸で分解して得た脂肪酸をもとのものと比較した結果は第9表の如くであつて、何れも90%に近い高収率でもとのものと全く同じものを得た。よつて本附加反応に際しては脂肪酸自体の異性化は起らない事を知つた。

第9表 異性化の有無

脂 肪 酸	原脂肪酸	原脂肪酸メチルエステル			水銀化合物		再生脂肪酸メチルエステル				再生脂肪酸	
	m.p., °C.	採取量 (g)	I.V.	S.V.	収量 (g)	Hg (%)	収量 (g)	Hg (%)	I.V.	S.V.	m.p., °C.	混融試験 (°C.)
オレイン酸	13	1.00	86.5	190.1	2.00	34.1	0.94	0	85.2	189.1	12~13	12~13
エライデン酸	43	1.00	85.1	189.5	1.97	33.3	0.88	0.1	84.3	188.7	41~42	42~43
エルシン酸	34	1.00	71.8	160.2	1.82	30.9	0.93	0	71.0	160.1	33~34	33~34
ブラシデン酸	60	1.00	71.5	159.4	1.81	30.4	0.89	0	71.4	158.5	58~59	58~59

註 混融試験には標準脂肪酸として夫々原脂肪酸を用いた。

考 察

醋酸水銀の附加反応に於て、加熱している際、時に黄色沈澱を生ずる場合があるが、醋酸を加えると直ちに溶解する。これは酸化水銀の析出と考えられる。各脂肪酸エステルの何れの場合に於ても反応後溶液中に少量の結晶様物質を生じたが、特に β -エレオステアリン酸、アセチレン酸の場合は多量であつた。この物質は白色雲母状で而も水銀分析値が醋酸第二水銀より高い点よりして、過剰の醋酸第二水銀が醋酸第一水銀に還元されたものと推定出来る。

アセチレン酸の水銀化合物を分解してもとのものと同一炭素数のケトン酸エステルを得た事はMYDDLETON等の結果と一致しており、従つてアセチレン酸はメタノール溶媒の場合に於ても醋酸溶媒の場合と同様の機構で反応するものと考えられる。

本化合物は何れも沃素価をもつているが、これは不飽和部の存在を意味するものではなくてアセトキシ水銀基がハロゲンによつて容易に犯されるためであり、又本化合物が中和価をもつているのもエステルが分解した為でなく醋酸水銀の附加部に何らかの形でアルカリが作用する為と考えられる。

要 約

1. 不飽和脂肪酸メチルエステルに対する醋酸第二水銀の附加反応条件を検討した。
2. 種々の不飽和脂肪酸メチルエステルを用いて、その構造による醋酸第二水銀の反応性の差異を検討した。
3. 醋酸第二水銀附加化合物の溶解度、安定度、呈色及び塩酸による分解等の諸性質を調べた。
4. 醋酸第二水銀の附加反応に際しては不飽和脂肪酸メチルエステル自体は異性化を起さない事を知つた。

本研究に当り御懇篤なる御指導を賜った京都大學農學部井上教授に對して深甚の謝意を表する。

文 献

- (1) CHATT, J. : Chem. Rev., **48**, 7 (1951).
- (2) LEYS, A. : Bull. soc. chim. [4], **1**, 543 (1907).
- (3) RALSTON, A. W., CHRISTENSEN, C. W., and JOSH, G. : Oil & Soap, **14**, 5 (1937).
- (4) BERTRAM, S. H. : Rec. trav. chim., **46**, 397 (1927).
- (5) BERTRAM, S. H. : Chem. Abst., **21**, 2662 (1927).
- (6) MYDDLETON, W. W., and BARRETT, A. W. : J. Am. Chem. Soc., **49**, 2258 (1927).
- (7) MYDDLETON, W. W., BARRETT, A. W., and SEAGER, J. H. : J. Am. Chem. Soc., **52**, 4405 (1930).
- (8) MYDDLETON, W. W., BERCHEM, R. G., and BARRETT, A. W. : J. Am. Chem. Soc., **49**, 2264 (1927).
- (9) SHERRILL, M. L., and SMITH, J. C. : J. Chem. Soc., **1937**, 1501.
- (10) HUNTER, G. D., and POPJÁK, G. : Biochem. J., **50**, 163 (1952).

Summary

The mercuric acetate addition compounds of methyl esters of unsaturated fatty acids have been prepared, and conditions have been studied for obtaining maximum yields of these pure addition compounds. Some chemical and physical properties of these compounds are also described.