Summary

In order to obtain 3,13,19-trimethyltricosanoic acid, which is assumed to be the structure of phthioic acid, by the Kolbe's electrolytic condensation of 6-methyldecanoic acid and ethyl hydrogen 2,12-dimethyltridecane-1,13-dicarboxylate 11,15-dimethylpalmitic acid was prepared by the Kolbe's electrolytic condensation of dihydrorhodinic acid and ethyl hydrogen sebacate, as a model experiment of electrolytic reaction, with an yield of 31%. In this reaction, 2,6,9,13-tetramethyltetradecane and hexadecane-1,16-dicarboxylic acid were recognized to be byproducts.

(Received March 31, 1950)

36. 諸江辰男：結核菌に含まる枝鎖脂肪酸類の合成研究 (第 11 報)¹⁾
フチオン酸に関する研究 (IX) 6-メチルデカン酸と 2,12-デメチルトリデカン-1,13-デカルボン酸モノエステルとの電解縮合による 3,13,19-トリメチルトリコサン酸合成に於ける副生成物について (5,14-デメチルオクタデカン及び 2,12,15,25-テトラメチルヘキサコサン-1,26-デカルボン酸の確認)

Tatsuo Moroe: Synthesis of Branched-Chain Fatty Acids Present in Tubercle Bacilli. XI. Studies of Phthioic Acid. (9). Identification of 5,14-Dimethyloctadecane and 2,12,15,25-Tetramethylhexacosane-1,26-dicarboxylic Acid—Byproducts in the Synthesis of 3,13,19-Trimethyltricosanoic Acid by Electrolysis of 6-Methyldecoic Acid and Monoester of 2,12-Dimethyltridecane-1,13-dicarboxylic Acid.

(Chemistry Department, Institute for Infectious Diseases, University of Tokyo)

前報 (第10報)¹⁾ に於て著者は 3,13,19-トリメチルトリコサン酸 (フチオン酸の Polgar-Robinson 式) を合成するため次の如く図式 I で示される合成過程を経て作られた 6-メチルデカン酸 (I) 及 2,12-デメチルトリデカン-1,13-デカルボン酸モノエステル (II) の混合物のホルベ電解縮合を試み、第 9 報で予測した如く極めて純粋と思われる目的物 3,13,19-トリメチルトリコサン酸, $b_{p0.1}$ 205~208°, n_D^{17} 1.4600 (Polgar-Robinson (合成酸)²⁾ $b_{p0.1}$ 208° n_D^{17} 1.4620; Spielman-Anderson (天然酸)³⁾ mp 20°, n_D^{15} 1.4628, $[\alpha]_D +12.5^\circ$), amide mp 43~44° (Polgar-Robinson²⁾, 37°: Spielman-Anderson³⁾ 45°) を得、又新しい誘導体として *p*-bromophenacyl-ester mp 97~98° の結晶化に成功したことを報告したがその最後の合成過程である 6-メチルデカン酸と 2,12-デメチルトリデカン-1,13-デカルボン酸モノエステルのホルベ電解生成物中前記 3,13,19-トリメチルトリコサン酸以外に表題に掲げた如き副生成物を確認し得たので茲に報告する。

即ち (I) 及 (II) を電解した生成物中に (III) 以外に 5,14-デメチルオクタデカン (IV) 及 2,12,15,25-テトラメチルヘキサコサン-1,26-デカルボン酸 (V) を夫々確認した。この二者の生成は図式 II より当然と考えられるが (V) の如き C-32 の多枝鎖高級二塩基性酸は文献上余り類例を見ず、先に合成されたベルヒドロノルビキシン $C_{24}H_{46}O_4$ ⁴⁾ と対応し得るものであろう。又確認はしなかつたが (VI), (VII) の如きものの存在することが推定されたが之も第 9 報¹⁾ に於る反応と全く同様な事が起つたものと思われる。以上のホルベ反応を図示すれば図式 II の如くである。

1) 第10報: Studies of Phthioic Acid, VIII. A New Synthesis of 3,13,19-Trimethyltricosanoic Acid. 本誌 70, 416 (1950).

2) Polgar, Robinson: J. Chem. Soc. 1945, 389.

3) Spielman, Anderson: J. Biol. Chem. 112, 759 (1936).

Fig. I. 3,13,19-トリメチルトリコサン酸-(Polgar-Robinson のフチオン酸式) 合成経路

Fig. II. 6-メチルデカン酸と 2,12-ジメチルトリデカン-1,13-ジカルボン酸モノエステルとの電解

実 験 の 部

6-メチルデカン酸 (I) と 2,12-ジメチルトリデカン-1,13-ジカルボン酸モノエステル (II) との電解 第9報
同様白金線（表面積 1 cm^2 ）を陽極、之を囲んで円筒状銅鋼を陰極とし之を 150 cc のビーカーに入れこの周囲を氷水で冷却する。電流密度は摺動抵抗器で調節した。電解液は前記デカルボン酸モノエステル (II) 3.3 g (1 モル), 6-メチルデカン酸 (I) 2.8 g (1.5 モル), 炭酸加里 1.9 g (1.5 モル) を蒸留水及無水アルコール各 20 cc の混合物に溶解し溶液の pH を (I) で加減し $6.8\sim 7.0$ とする。電解液の温度は 30° 附近を保ち適時攪拌して温度が上昇するを防ぐ。電流密度 0.8 Amp/cm^2 , 20 volts. で電流を通ずる。電解が進むに従い反應生成物が浮上するので之をピペットで採取しつつ別にモノエステル (II) 7.1 g , 6-メチルデカン酸 (I) 8.5 g の混合物を少量宛 pH $6.8\sim 7.0$ に保つ様に加え油分の浮上がなくなる迄約 10 時間電流を通ずる。次いで電解液を塩酸で中性となし減圧で酒精を回収し、残留分を炭酸ソーダで弱アルカリ性としエーテルで中性物質を抽出する。先に反應中採取した電解生成物と合すれば中性生成物は 12 g 得られた。電解液より回収した末反應後の混合物は 2.5 g である。

2,12,15,25-テトラメチルヘキサコサン-1,26-ジカルボン酸 (V) 前記電解にて得られた中性生成物 12 g を苛性加里 12 g , 96%酒精 100 cc , 水 20 cc で8時間で湯浴上鹼化する。次いで減圧で酒精溜去し残留シロップ状液体に水 200 cc を加える。上層に浮ぶ若干の油層 (A) を分液しアルカリ液（著しく白濁し暫時加温すれば透明となる）をエーテル、石油エーテル (1:1) の混合物 200 cc で液体連続抽出を行いアルカリ液より中性物質を完全に除去する。アルカリ液を硫酸で酸性として析出する粘稠な酸性物質を 6 g 得、之を減圧で分溜し次の3溜分、(1) $\text{bp}_{0.1} 195^\circ 0.5\text{ g}$, (2) $\text{bp}_{0.1} 195\sim 213^\circ 2.5\text{ g}$, (3) $\text{bp}_{0.1} 213^\circ 2.0\text{ g}$ を得、(2) を再溜し (4) $\text{bp}_{0.1} 205\sim 208^\circ 1.4\text{ g}$ を得。同様に電解を繰返して 6.8 g のデカルボン酸モノエステル、 10 g の 6-メチルデカン酸より $\text{bp}_{0.1} 205\sim 208^\circ$ のもの 1.2 g を得。即ち合計 2.6 g の (4) を得た。(4) は淡黄色粘稠性液体で $n_D^{17} 1.4760$, 氷室にても固化しない。之は 3,13,19-トリメチルトリコサン酸に相当する。(3) 約 2 g をメタノールと濃硫酸でメチル化して得た中性油分を減圧蒸溜すれば $\text{bp}_{0.05} 252\sim 257^\circ$ の微黄色粘稠性液体 0.8 g を得。之は (V) の C-32 デカルボン酸デメチルエステルに相当する。 $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_4$ 計算値 C 75.83, H 12.26, 実験値 C 75.58, H 12.28。

溜分 (1) の 195° (0.1 mm) 以下で沸騰する部分は (II) の原料の二塩基性酸に由来するデメチルモノカルボン酸 (C_{16}) の混合物と思われる。

5,14-ジメチルオクタデカン (IV) 中性の電解生成物をアルカリで鹼化した際不鹼化物 (A) 6 g を 1 g の金屬ソーダと共に減圧乾溜し次いで分溜すれば (1) $\text{bp}_{17} 90\sim 120^\circ$, $n_D^{20} 1.4430$, 1.5 g , (2) $\text{bp}_{17} 190\sim 191^\circ$, $n_D^{20} 1.4435$, 4 g の2溜分を得た。(1) は 6-メチルデカン酸に由来する C_{10} の炭化水素 (VI) の混合物と推定される。(2) は枝鎖アイコサンに相当する。 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 計算値 C 85.10, H 14.90, 実験値 C 85.23, H 14.51。

(東京大学傳染病研究所化学部)

Summary

In order to obtain 3,13,19-trimethyltricosanoic acid, which was the Polgar-Robinson formula of phthionic acid, 6-methyldecoic acid and 2,12-dimethyltridecane-1,13-dicarboxylic acid monoethyl ester, were synthesized and the objective compound was obtained by the Kolbe's electrolysis of these two compounds. 5,14-Dimethyloctadecane and 2,12,15,25-tetramethylhexacosane 26-dicarboxylic acid were identified as the byproducts of this electrolysis.

(Received March 31, 1950)