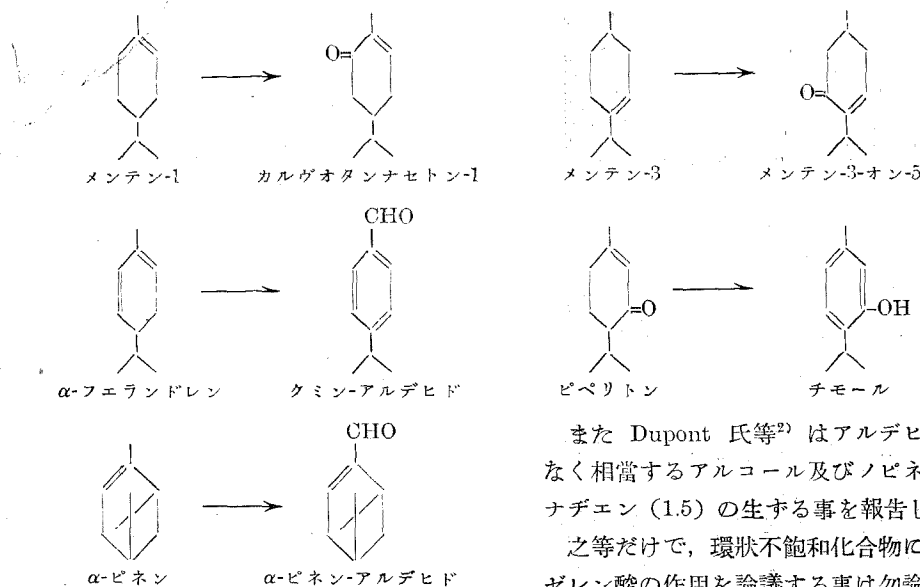


コレステリンに對する亞ゼレン酸の作用

(昭和十二年三月八日受領)

林 耀 堂 小 竹 無 二 雄

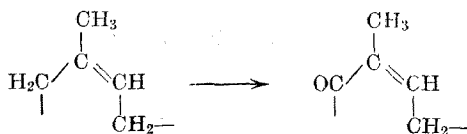
不飽和化合物に亞ゼレン酸を作用させた研究は多數にのぼつて居るが、中でも Borgwardt 氏等¹⁾の研究は興味多い物である。即ち同氏等によればメンテン-1 はカルヴオタンナセトン-1 になり、メンテン-3 はメンテン-3-オン-5 に α -フェランドレンはクミン-アルデヒドに、ピペリトン はチモールに、 α -ピネンはフェルベノンに酸化する。其後この最後の物質に就いてはフェルベノンではなく α -ピネンアルデヒドである事が報告されて居る。



また Dupont 氏等²⁾はアルデヒド計りでなく相當するアルコール及びノピネン及びピナデエン (1.5) の生ずる事を報告して居る。

之等だけで、環状不飽和化合物に對する亞ゼレン酸の作用を論議する事は勿論早計であ

るが、大體に於て二重結合に隣接するメチレンが酸化されてケトンになり、このメチレンも二重結合の炭素中水素を有しない物に隣するものが存在する時はその方がケトンに酸化される物の様に考へられる。



かかる反應が一般に行はれる物とすればステリン、胆汁酸、ホルモン、サポニン、毒素等の研究に應用出来る事になり興味深い事になる。

例へばコレステリンからは4又は7のケトンが得らる可く、エルゴステリンからは4-ケト化合物が得られ、これ等は孰れも夫々の構造の研究中興味ある物である。

しかるに之等のステリンに就いては亞ゼレン酸によつてエルゴステリンはデヒドロ-エルゴステリンに、チヒドロ-エルゴステリンはチヒドロ-エルゴステリン-オキシドとエルゴステリン-D とに、 α -

1) J. Am. Chem. Soc., 56(1934), 1185. 2) Chem. Zentr., 1934 II, 1452; 1935 II, 3156.

元素分析：	試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
	3.989	11.770	4.096	80.46	11.49
	3.069	8.969	3.122	79.70	11.38
	C ₂₇ H ₄₆ O ₂ としての計算値			80.55	11.52

4-オキシ-コレステリンのアセチル化

融點 174~5° の結晶をピリジンに溶解し、無水醋酸を加へて一夜放置し、多量の水中に投じ生ずる沈澱を集め、水で充分に洗滌し、アルコールから再結晶する。融點 168~168.5° 針狀晶。

元素分析：	試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
	3.691	10.367	3.506	76.59	10.63
	3.588	10.099	3.457	76.76	10.78
	C ₃₁ H ₅₀ O ₄ としての計算値			76.49	10.36

アセチル-化合物の加水分解 アセチル-化合物を約 3% の酒精性の苛性加里で 3 時間煮沸し之を水中に投じ生ずる沈澱を集め、アルコールから再結晶すれば融點 174~5° を示し 4-オキシ-コレステリンに一致し混融點も降下を示さない。

4-オキシ-コレステリンとアセトンとの場合 融點 174~175° の結晶 0.1g を 20cc のアセトンに溶解し、之に鹽酸 1% を加へ 3 時間振盪し、反應溶液を苛性加里で中和し、水を加へて沈澱せしめ、生じた沈澱をアルコールから再結晶する。綿絲狀の針狀晶であつて 125~6° と 133~134° との二重融點を示した。

元素分析：	試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
	4.069	12.134	4.136	81.32	11.37
	3.406	10.154	3.648	81.30	11.99
	C ₃₀ H ₅₀ O ₂ としての計算値			81.37	11.39

アセチル-コレステリンの酸化 3g のアセチル-コレステリンをコレステリンの場合と同様に酸化し反應生成物をアルコールから再結晶すれば大部は未反應のアセチル-コレステリンであるが、これを除いた母液から融點 120~140° の物質が得られる。これをヘキサンから再結晶すれば融點 190~191° を示す鱗片狀結晶が得られる。收量 0.1g

元素分析：	試料 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
	3.851	11.076	3.752	78.43	10.90
	3.289	9.463	3.211	78.46	10.93
	C ₂₉ H ₄₈ O ₃ としての計算値			78.31	10.89

4-オキシ-アセチル-コレステリンのアセチル化

ジアセチル-4-オキシ-コレステリンの場合と同様にピリジン溶液を無水醋酸でアセチル化すれば融點 167~168° を示しジアセチル-4-オキシ-コレステリンに全く一致した。

加水分解 4-オキシ-アセチル-コレステリンを 3% 苛性加里と 4 時間煮沸し、生成物をアルコールから精製した所オキシ-コレステリン (融點 174~175°) を得た。

本研究は癌研究會の補助のもとに行つたものである。同會に厚く謝意を表す。

(於大阪帝國大學理學部有機化學教室)