長鎖アルケンホスホン酸誘導体の合成 (第 1 報)

α -オレフィンへの三塩化リンのラジカル付加反応, α -オレフィンのクロルホスホン化反応および β -ブロムアルケンと亜リン酸トリエチルとの反応による

新 田 勉・岡 本 能 樹・桜 井 洸

大阪大学産業科学研究所 (大阪府吹田市山田上)

Preparation of Long-chain Diethyl Alkenylphosphonate. I.

By the Radical Addition of Phosphorus Trichloride to α -Olefin, Chlorophosphonation of α -Olefin, and the Reaction of β -Bromoalkene and Triethyl Phosphite.

Tsutomu NITTA, Yoshiki OKAMOTO and Hiroshi SAKURAI

The Scientific and Industrial Research Osaka University. (Yamada-kami, Suita-City, Osaka)

Diethyl octenylphosphonate was prepared from oct-1-ene, by the three methods; (1) free radical addition of PCl_3 , initiated with peroxide, (2) chlorophosphonation by the system of oct-1-ene- PCl_3 - O_2 , (3) Arbuzov reaction of triethylphosphite and octenyl bromide, prepared by treating oct-1-ene with N-bromo-succinic imide.

The structure of these products were assigned by the spectra of IR and NMR and other analytical methods.

By the method (1), diethyl oct-1-enyl-1-phosphonate was obtained in 13% yield; by the method (2), the mixture of three types of diethyl α , β -unsaturated octenylphosphonate and diethyl octenylphosphonate, which was yielded by the introduction of phosphono group into the saturated part of the olefin, was obtained in 11% yield; and by the method (3), diethyl oct-2-enylphosphonate was obtained in 70% yield.

1 緒 言

不飽和結合を含むホスホン酸誘導体は、含リン高分子化合物のモノマーとして多種類のものが合成されているが、それらのほとんどは低分子量で、芳香核と共役して二重結合が存在するものである。長鎖アルキル基を含むものの合成例は少なく、その性質も知られていない。本報ではオクテン-1 を原料としてつぎの三つの方法によって不飽和アルキルホスホン酸ジエチルを合成した。すなわち (1) 三塩化リンのラジカル付加反応による方法。(2) chlorophosphonation による方法。(3) N-ブロムスクシンイミドで臭化オクテニルとして、これにトリエチルホスファイトを反応させる方法を試みた。これら各反応による収率および生成物の構造の差異などについて検討を行なった。

2 実験と結果

2.1 試薬

オクテン-1 : Continental Oil Co. 製のオクテン-1 を蒸留 (bp 121~121.5°C) し、ガスクロマトグラフィーでの分析結果、1.5% の C_{10} オレフィンを含むものを用いた。

2.2 合成反応

2.2.1 三塩化リンのオクテン-1 へのラジカル付加による方法

2.2.1.1 β -クロルオクチルジクロルホスフィンの合成

250 ml のしんとウ式ステンレススチール製のオート

Table-1 The free radical addition of phosphorus trichloride to oct-1-ene, initiated with peroxide.

Exp. No.	PCl ₃ oct-1-ene	Temp. (°C)	Time (hr)	Initiator ^{a)} (mol%)	Yield ^{c)} (%)	Residue ^{d)} (g)
1	3	76	4	BPO (10)	6	—
2	3	76	4	APPO (10)	5	—
3	3	76	4	DBO (10)	3	—
4	3	165 ^{b)}	4	DBO (10)	30	9.5
5	6	165 ^{b)}	4	DBO (10)	39	10
6	9	165 ^{b)}	4	DBO (10)	43	10
7	10	165 ^{b)}	4	DBO (50)	15	26
8	10	165 ^{b)}	4	DBO (10)	45	10.5
9	10	165 ^{b)}	4	DBO (4)	39	5
10	10	110	9	DBO (10)	19	17

a) BPO : benzoyl peroxide, APPO : acetyl peroxide
DBO : di-*t*-butyl peroxide
mol percent to oct-1-ene used

b) An autoclave was used.

c) Yield of 1:1 adduct

d) from 30 g of oct-ene used

クレープに三塩化リン、開始剤、およびオクテン-1を所定のモル量入れ、所定温度および時間反応させた。反応後過剰の三塩化リンを留去してから、減圧蒸留し、bp₂ 87~90°C の留分を生成物とした。Table-1 にオクテン-1 30 g に対する三塩化リンのモル比、開始剤の種類とモル比および温度と反応時間を変えて行なった結果をまとめた。

三塩化リンの沸点 (76°C) で行なった実験番号 1, 2 および 3 は収率は低かったが、オートクレープを用いて高温で反応を行なった実験番号 4~10 の収率はよかった。また開始剤の量を増した実験番号 7 では 1:1 付加物が減り、高沸点部が増した。逆に開始剤を減らした実験番号 9 では高沸点部も減ったが 1:1 付加物の収率も下った。

2.2.1.2 β-クロロオクチルホスホン酸ジエチルの合成

滴下漏斗、かきまぜ機、塩化カルシウム管を付けた 300 ml の三口フラスコに無水エタノール 11 g (0.24 mol), トリエチルアミン 24 g (0.24 mol) および無水エーテル 100 ml を入れ、氷で冷やしながら β-クロロオクチルジクロロホスフィン 30 g (0.12 mol) を滴下して加えた。滴下後室温で 1 hr かきまぜ、アミン塩酸塩をろ別してから溶媒を留去し、後減圧蒸留して、bp₃ 110~120°C の留分 28 g を得た。得られた生成物 28 g を三口フラスコに入れ、氷で冷やしながら 2 hr 酸素ガスを吹き込んだ。これをそのまま減圧蒸留し、β-クロロオクチルホスホン酸ジエチルを得た。bp₃ 120~123°C, 収量 20 g (収率 60%), 元素分析値 (%), P : 10.75

(10.87), Cl : 12.76(12.74), C : 50.49(50.61), H : 9.15(9.20), なお、かっこ内は計算値。赤外線吸収スペクトルには酸化によって新しく 1,280 cm⁻¹ に P→O の吸収が現われた。

また β-クロロオクチルジクロロホスフィンを塩素ガスで酸化する方法 (3) も試みた。

すなわち β-クロロオクチルジクロロホスフィン 0.2 mol をテトラクロロエタン 200 ml に溶かし、食塩-氷浴で冷やしながら乾燥塩素ガスを反応混合物が黄色味をおびるまで吹き込んでから、過剰の塩素ガスを減圧下に除去した。つづいて 1 mol の無水エタノールを滴下して加えた。後 1 hr 室温でかくはんしてから反応混合物を氷水で分解、水洗、脱水後減圧蒸留し、bp₂ 135~138°C の留分を 81% の収率で得た。元素分析値 (%) は C : 38.58(38.71), H : 6.15 (5.93), Cl : 36.69 (36.19), ただし、かっこ内は C₁₂H₂₃O₃PCl₄ としての計算値。この結果からアルキル基に平均 3 個の塩素が導入されていることがわかり、式 (3) のように 3 個のリン原子の選択的な酸化はできなかった。

2.2.1.3 β-クロロオクチルホスホン酸ジエチルの脱塩化水素反応

式 (2) によって得た β-クロロオクチルホスホン酸ジエチル 28 g (0.1 mol) を無水エタノール 30 ml に溶かし、冷やしながら 5.6 g (0.1 mol) の水酸化カリウムを含む無水アルコール溶液 100 ml をかきまぜながら滴下し、つづいて生成した塩化カリウムをろ別して溶媒を留去後、残分を減圧蒸留しオクチニルホスホン酸ジエチル bp₂ 110~111°C 12 g (収率 48%) を得た。元素分析値 (%) C : 57.98 (58.07), H : 10.12 (10.08), P : 12.43 (12.50)。

赤外線吸収スペクトルは 1,630 cm⁻¹ に二重結合の吸収を示した。またウィイス法によるヨウ素価 (以下同じ) は 52 (計算値 102) であったが、二臭化硫酸ピリジン法¹⁾では 101% の二重結合の存在を示した。NMR 吸収スペクトルの測定結果では τ 値 3~4 に =CH-P, および 4.5 に -CH₂-CH= の多重線が認められ、また 7.6 に小さい =CH-CH₂-P の四重線の吸収 (J_{Hα-P} 21 cps, J_{Hα-Hβ} 6 cps) も認められ脱塩酸反応は α 水素との間でも起こっていることを示した。

2.2.2 chlorophosphonation による方法

2.2.2.1 オクテン-1 の chlorophosphonation

かきまぜ機、酸素ガス吹き込み管を付けた三ツロフラスコにオクテン-1 を 56 g (0.5 mol), 三塩化リン 343 g (2.5 mol) を入れ、氷浴で冷やし、かきまぜながら乾燥酸素ガスを 30~50 ml/min で 4 hr 吹き込み反応を行なった。反応後未反応の三塩化リン、オクテン-1 (33 g) および副生したオキシ塩化リンを留去し、残分を減圧蒸留して bp₂ 95~102°C の留分 30 g を得た。

2・2・2 エステル化反応

2・2・2・1 で得た生成物 30 g を 10 倍 mol の無水エタノールにかきまぜながら滴下し加え、さらに 1 hr 反応を続けた。後アルコールを留去して、減圧蒸留を行ない bp₃ 120~125°C の留分 18 g を得た。

2・2・2・3 脱塩化水素反応

2・2・2・2 で得られた生成物 18 g を 2・2・1・3 と同様の方法で処理し、沸点も同じ範囲 (bp₂ 110~111°C) のものを 13 g 得た。その元素分析値 (%) は C : 57.90 (58.07), H : 10.24 (10.08), P : 12.42 (12.50), 赤外線吸収スペクトルは 3,080, 920 cm⁻¹ に末端ビニル, 1,640 cm⁻¹ に二重結合の吸収を示した。ヨウ素価は 43 (102), 二臭化硫酸ピリジン法による二重結合の定量は 95% であった。NMR では 2・2・1・3 の生成物に見られなかった τ 値 5.1 の多重線が認められた。これは末端ビニルのプロトンによるものと考えられる。

2・2・3 臭化オクテニルとトリエチルホスファイトの反応による方法

2・2・3・1 臭化オクテニルの合成

オクテン-1 112 g (1 mol), N-ブロムスクシンイミド 63 g (0.35 mol), 四塩化炭素 200 ml および過酸化ベンゾイル 0.2 g の混合物を 30 min 加熱還流した。生成したコハク酸イミドをロ別してから溶媒を留去し、未反応のオレフィン 70 g を回収後、減圧蒸留を行ない臭化オクテニル bp₁₀ 75~79°C, 75 g を得た。

2・2・3・2 臭化オクテニルとトリエチルホスファイトの反応

冷却器、窒素吹き込み管を付けた三ツロフラスコに臭化オクテニル 26.8 g (0.14 mol) とトリエチルホスファイト 28 g (0.17 mol) を入れ、窒素ガスを吹き込みながら 6 hr 加熱還流した。後反応混合物を減圧蒸留してオクテニルホスホン酸ジエチル 25 g (収率 70%) を得た。bp₂ 105~107°C, 元素分析値 (%) C : 58.07 (58.09), H : 10.11 (10.08), P : 12.39 (12.50), ヨウ素価 100 (102), 二臭化硫酸ピリジン法による二重結合は 98% であった。NMR では τ 値 7.6 に $=CH-CH_2-P$ のメチレン基による ($J_{H\alpha-P}$ 21 cps, $J_{H\beta-H\alpha}$ 6 cps) 四重線, 4.6 に $-CH=CH-$ の多重線が認められた。

3 考 察

2・2・1・1 のオレフィンへの三塩化リンの付加反応では

開始剤の種類の変化によっては、その収率はほとんど変わりにく、反応温度の上昇によって収量の増加が認められた、これは反応 (6) の付加反応, (7) の連鎖移動反応がかなりの活性化エネルギーを必要とするためと考えられる。

高温で開始剤を多量用いた実験では高沸点部が多くあったが、これは開始剤の分解速度の増加によるラジカル濃度の増大が原因し、ラジカル同志の結合による生成物に原因するものと考えられる。

すなわち、残分のリン % は 15% で 1:1 付加物の場合の計算値 12.4% に比べて大きく、反応 (8) および (9) が主として起こり II および III が生成し、またオクテン-1 は重合しにくいのも原因して反応 (10) のテロメル化反応はほとんど起こっていないものと考えられる。ラジカル付加反応によってできる生成物の構造について Kharash²⁾ らは $\cdot PCl_2$ を連鎖移動ラジカルと考え (5), (6) および (7) 式によってできる構造 I を考えているが、Little³⁾ らは光を用いて反応を行ない VII も生成することを認め、橋かけラジカル中間体 (VI) を考えて、その生成の原因を説明している。

しかし 2・2・1 で得られたオクテニルホスホン酸ジエチルは赤外および NMR 吸収スペクトルの測定結果、末端ビニルによる吸収が認められず、構造 I であると考えられる。またブテン-1 について 2・2・2 と同じ反応を行ない、生成物 VIII, IX および X が得られたことが報告されているが、本報では 2・2・2 の脱塩化水素反応を行なう前の生成物について二重結合を定量 (二臭化硫酸ピリジン法) した結果 23% の二重結合が残りに、NMR

スペクトルの測定結果も末端ビニルプロトンの存在を示していたが、これは飽和炭素への chlorophosphoration (13) も同時に起こっていることを意味し、構造 XI の生成物が副生しているものと考えられる。

2・2・2・3 で得られたオクテニルホスホン酸ジエチルの構造は $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CHPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,

の混合物であると考えられる。

2・2・3 で得られた生成物はガスクロマトグラフィーからも単一物質と推定された。またヨウ素価はほぼ計算値と一致したことおよび NMR スペクトルの結果、ホスホノ基に対し α -メチレン水素が存在することから、二重結合がホスホノ基から一つメチレン基をへだてた β, γ 位にあるものと考えられる。

油化学研究発表会, 昭和 43 年 10 月, 東京で発表。

(昭和 44 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1) 高分子実験学講座, p. 129 (1961), 共立
- 2) M.S. Kharasch *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1864 (1945)
- 3) J.R. Little *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 96 (1966)
- 4) A.N. Pudonik *et al.*, *Zhur. Obshechi. Khim.*, **30**, 2606 (1960); *C.A.*, **51**, 1825 (1952)

ノ ー ト

大豆油の低温貯蔵による変化

浦 上 智 子・梅 村 和 子・後 藤 喜 子

大阪市立大学家政学部食物学科 (大阪市住吉区杉本町 459)

Study on Deterioration of Soybean Oil During Storage at Low Temperature

Chieko URAKAMI, Kazuko UMEMURA and Yoshiko GOTOH

Food and Nutrition, Faculty of the Science of Living, Osaka City University
(459 Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka)

It became an important problem to control deterioration of fats in frozen and freeze dried foods not only to prolong their shelf lives but also to maintain their flavors. In such a study, it seems necessary to find an appropriate method or methods for detection of the onset of deterioration. Thus, a study was made to find possibility to use the conventional methods of analysis employed for fats for detection of an early stage of rancidity of vegetable oils stored at low temperatures.

Soybean oil without addition of antioxidants was stored at 25°, -5°, and -25°C and the following analyses were performed at intervals; acid, peroxide and carbonyl values, induction periods by Warburg apparatus and the fatty acid composition of the oil by gas-liquid chromatography.

The acid, peroxide and carbonyl values of the sample stored at 25°C were found to remain somewhat unchanged up to 60 days of storage, and P.V. increased thereafter and the other values increased after 120 days. Considerable variations in these values were observed with the sample stored at -5°C, and a white flocculant precipitate was found to be formed after 2 months of storage. The carbonyl value of the samples stored at -25°C remained unchanged up to 180 days but its peroxide