ウンデシン酸プロパルギルとコバルトカルボニル

との反応による錯体の生成

伊佐岡慎一・湖上国雄・熊野 谿 從

東京大学工学部・総合試験所（東京都文京区弥生町 2-11-16）

Complex Formation between Propargyl Undecynoate and Cobaltcarbonyl

Shinichi ISAOKA, Kunio KOGAMI and Ju KUMANOTANI

The Engineering Research Institute, Faculty of Engineering, The University of Tokyo
(Yayoi-chō, Bunkyo-ku, Tokyo)

It has been well known that acetylenic compounds react with cobaltcarbonyl and give benzene derivatives via cyclic intermediate (II). The authors found that a new complex compound (IV) was formed in the reaction of propargyl undecynoate with cobalt carbonyl. The structure of (IV) was identified by molecular weight measurement, elementary analysis and on the basis of the following information: (a) (IV) (1 mole) was formed by the reaction of propargyl undecynoate (1 mole) and cobaltcarbonyl (2 moles) at room temperature in *n*-hexane with evolution of 4 moles of carbon monoxide. (b) (IV) (1 mole) was decomposed by iodine with the evolution of 12 moles of carbon monoxide. (c) (IV) was decomposed by iodine or CrO_3 , and propargyl undecynoate was given. (d) (IV) was decomposed by the hydrogenation at 80°C for 24 hrs over Pd-alumina (5%) to give propyl undecanoate. (e) The i.r. spectrum of (IV) showed the absorptions at ca 2000 cm^{-1} due to terminal carbonyl groups and no absorption at ca 1860 cm^{-1} of bridged carbonyl group. (f) The n.m.r. spectrum of (IV) exhibited a proton signal at 6.5τ attributable to methine proton.

アセチレン化合物 ($\text{RC}\equiv\text{CR}'$) とコバルトカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) は (1) に従って反応し、(I) の構造を有している錯体を生成すること¹⁾、また、錯体 (I) の末端カルボニル基は、アセチレン化合物 ($\text{RC}\equiv\text{CR}'$) と置換反応を行ない、(II) の構造を有している錯体を生成することが報告されている²⁾。本研究では、ジェチニル化合物が、(I) 型の錯体を作ることを見いだしたので報告する。

α, ω -ジェチニル化合物として、ウンデシン酸プロパルギル (III) を用い、コバルトカルボニルと室温で数時間反応させ、カラムクロマトグラフィーを用いて錯体を分離し、生成した錯体の構造、および二、三の反応性について調べた。錯体 (IV) の構造は、元素分析、分子量測定その他、Fig.-1, 2, 3 に示した知見に基づいて確認した。

実 験

1 ウンデシン酸プロパルギルの合成

ウンデシン酸とプロパルギルアルコールとのエステル化により合成した。

bp $128\sim 130^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$ d_4^{20} 0.9442, n_D^{20} 1.4624

ケン化価 256.6 (理論値 255.5)

2 コバルトカルボニルの合成

特許記載の方法³⁾を改良しつぎのように合成した。容量 300 ml のオートクレープ中の窒素気流下に、酸化コバルト (東京化成、試薬一級) 8.6 g、コバルトカルボニルの 1.5% ヘキサン溶液 100 ml、およびピリジン (東京化成、試薬一級) 0.3 ml を入れ水性ガス (菅沼産業、

Fig.-1 A scheme of formation and reactivity of a complex from propargyl undecynoate and cobalt carbonyl.

Fig.-2 Infrared absorption spectrum (capillary) of a complex (IV).

Fig.-3 Nuclear magnetic resonance spectrum (in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) of a complex (IV).

H_2 : CO =1:1 容量比) を 100 kg/cm^2 圧入し, かくはん下に, 120°C , 5 hr, 反応を行なった後, 窒素気流下に口過し, 未反応の酸化コバルトを除去し, 口液をドライアイス-メタノール浴中で, -78°C に冷却する。これを, 窒素気流下に口別し, 真空乾燥を行なうと, コバルトカルボニルの結晶 14.5 g (収率 90%) が得られる。Wender⁴⁾ らの分析法により測定した結果, 純度は, 99.7% であった。

3 分光学的測定および分子量測定

赤外線吸収スペクトルは, 日本分光社製, 赤外吸収測

定器, Model IR-S で測定した。核磁気共鳴スペクトルは, 60 Mc で, 日本電子社製, NMR スペクトロメータ, JMN C-60 で測定した。化学シフトは, TMS を内部標準として, τ 値で示した。また, 分子量は MEK 中で Vapor Pressure Osmometer, Model 301-A を用いて測定した。

4 ウンデシン酸プロパルギルとコバルトカルボニルとの反応

1000 ml の四口丸底フラスコに, 滴下漏斗, 温度計, ガス出入口, 目盛付ビュレットを備え, 一定量のコバルトカルボニルおよびヘキサンを窒素気流下に仕込み, 約 30 min マグネチックスターでかくはんして, 一定温度に保つ。滴下漏斗より所定量のウンデシン酸プロパルギルを一度に加え, 発生する一酸化炭素の容量を記録した。約 3 hr で理論量の一酸化炭素を発生し反応が終了する。反応終了後, 反応装置を組みかえ, 窒素を通じながら室温で, 減圧下にヘキサンを回収して濃縮する。このようにして得られた油状物を窒素ふんい気下で, カラムクロマトグラフィーに付した。その際, ガラス管 (径 4 cm, 長さ 150 cm) に吸着カラムクロマトグラフィー用活性アルミナ (和光純薬一級) を充てんしたカラム, およびヘキサン-ベンゼン (1:1 vol) の混合溶剤を展開剤として用いた。初溶出成分より, 少量のコバルトカルボニルを, ついで赤カッ色油状物を 95% の収率で得た。この反応生成物についての分析結果をつぎに示す。

元素分析値 (錯体 (IV) に対して); 実測値, C: 39.42%,

H: 2.57%, 計算値, C: 39.40%, H: 2.50%

分子量測定値: 745 (VPO 法, MEK 溶剤) (理論値 792) 赤外線吸収スペクトル¹⁾, ν_{max} (液膜法), 2940, 2860, (s, ν_{CH_2}), 2140, 2080, 2000 (s, $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 末端), 1750 (s, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1540 (m, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1460, 1450, 1380 (m, δ_{CH_2}), 1260, 1230, 1150 (s, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 720 cm^{-1} (δ_{CH_2})

NMR スペクトル (ベンゼン中);

8.9 (broad, H_d), 7.6~8.0 (complex, H_c), 6.5 (singlet, H_b), 5.5 τ doublet, H_a)

錯体 (IV) は空气中で数カ月放置すると、カッ色の溶剤不溶の固体に変化し、赤外線吸収スペクトルでは、 1560 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} に、カルボキシレート基のような吸収が現われるが、窒素中では安定であった。

5 コバルトカルボニル錯体 (IV) の分解反応

5.1 酸化分解

Wender のコバルトカルボニル分解法⁴⁾を用いて、錯体を分解した。錯体 (IV) 2.64 g をヘキサン 250 ml に溶解し、目盛付ビュレット、滴下漏斗、温度計を備えた四ッ口丸底フラスコに入れ、室温でかくはん下に、ヨウ素水溶液 400 ml (ヨウ素 20 g, ヨウ化カリウム 120 g, 水 280 ml) を一度に加える。一酸化炭素の発生は約 10 hr のかくはんにより認められなくなる。

一酸化炭素の発生量は、720 ml で、理論量の 92% (対 (IV)) であった。反応の終了した後、ヘキサン層よりヘキサンを回収した後、得られた油状物を減圧蒸留に付して、bp $105\sim 110^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$ の留分、0.6 g (対 (IV) の理論収率 85%) を得た。この留分は、赤外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィーにより、ウンデシン酸プロパルギルであることが確認された。

5.2 コバルトカルボニル錯体の水添分解

300 ml のオートクレーブに、錯体 (IV) (2.9 g), ヘキサン (200 ml) および触媒を加え、水素 (100 kg/cm^2) を用い以下の条件で行なった。

① Pt-C (5%) 1.0 g, 室温 10 hr, 80°C 4 hr

② Rh-C 0.6 g, 室温 5 hr

③ Pd-アルミナ 0.5 g, 80°C 24 hr

①②では水素の吸収が認められず、③で水添が行なわれた。溶液から触媒をロ別し、10%チオ硫酸ナトリウム溶液で洗浄した後、エーテルを加えて抽出した。硫酸ナトリウムを加えて一夜放置後、溶媒を回収して、減圧蒸留に付し、bp $100\sim 102^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$ の留分 0.7 g (収率 87%) を得た。この留分は、IR スペクトル、ガスクロマトグラフィーの結果からウンデシン酸プロピルであることが確認された。

(昭和 44 年 12 月 9 日受理)

文 献

- 1) H. Greenfield *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 120 (1956)
- 2) W. Hübel *et al.*, *Chem. Ber.*, **94**, 2817 (1961)
- 3) 特許公報, No. 10924, 昭和 31 年 12 月 28 日
- 4) I. Wender *et al.*, *Anal. Chem.*, **24**, 174 (1952)

書 評

山田省二著 石油及び石油化学

大日本図書株式会社 発行
定価 1,300 円

本書では、日本石油中央技術研究所々長をしておられた著者によって、石油の採取から石油化学中間製品の製造に至るまで、めまぐるしく進歩し変化を続ける石油化学工業の流動的実体が、多くの実務的資料をもとに、技術的・化学的にのみならず、歴史的・統計的見地からも解説されており、読者は最新の技術が生れてくる必然性も理解できよう。

工場現場における技術の大筋は装置のフローシートと写真によって紹介され、また各プロセスにおける化学反応は基礎化学的に説明される。

第 1 章 (9 頁) では石油産業の社会科学的意義が分析され、第 2 章 (37 頁) では探鉱、掘さく、採油など、化学者にとってはすべてが物珍しく興味をそそることがらが紹介される。第 3 章 (3 頁) は石油と天然ガス

について、第 4 章 (5 頁) は輸送と貯蔵について、第 5 章 (45 頁) では蒸留、改質、精製など、石油精製プロセスの原理、方法、装置などが、第 6 章 (23 頁) では各種石油精製工業製品の規格、試験方法、特性、用途などについて、第 7 章 (20 頁) では石油精製工業の現状と問題点が、第 8 章 (45 頁) と第 9 章 (20 頁) ではたとえばナフサ分解、芳香族抽出、石油醗酵など、石油化学合成基礎原料として重要なもの、および二次加工された中間製品の製造方法およびそれらの化学的特性、さらに末端製品誘導の可能性について、化合物別の羅列ではなく、原料から製品までの処理の流れに従って記述されている。最後の第 10 章 (40 頁) では内外石油化学工業の今後を考える足がかりとなる展望が各方面からなされている。本書の性格上、たとえば石油化学のみに関しての参考書とするには物足りないのは当然であるが、参考書名も掲げてある。石油産業全体を有機的に、しかも緻密に理解するに絶好の書物であり、またハンドブックとしても利用できよう。

(織方 郁映)