脂肪酸塩化物のクロルホスホン化反応

岡 本 能 樹・桜 井 洸

大阪大学産業科学研究所 (吹田市山田上)

Chlorophosphonation of Acid Chloride

Yoshiki OKAMOTO and Hiroshi SAKURAI

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University
(Yamada-Kami, Suita-shi)

Chlorophosphonation of some acid chlorides was carried out under the condition of the mole ratio of acid chloride to PCl_3 1 : 5, the flow rate of oxygen 200 ml/min, the temperature $-20 \sim 10^\circ\text{C}$, and the reaction time for 3 hrs. The compositions of the products, esterified with ethanol, were identified by GLC (Ucon LB 550 X, $203 \sim 226^\circ\text{C}$, N_2 gas carrier) in comparison with authentic samples synthesized by other methods. The product distribution (mol%) in chlorophosphonation of acid chlorides is as follows.

Acid chloride	Number of position of chlorophosphonation						
	2	3	4	5	6	7	8
C_3	24.8	75.2					
C_4	4.7	63.8	31.5				
C_5	2.2	28.2	43.8	25.8			
C_6	0.5	18.2	27.8	37.2	16.3		
C_8	0.3	5.1	13.4	19.5	24.6	24.5	12.6

1 緒 言

さきに、 n -デカン¹⁾、1-デセン²⁾およびシクロヘキセン³⁾のクロルホスホン化反応について報告した。 n -デカンのクロルホスホン化反応では、ジクロルホスフィニル基 ($\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-$) の導入位置について検討した結果つぎのようであった。

いろいろの C-H 結合に対する反応性は第一級 < 第二級水素の順であった。また末端のメチル基に隣接するメチレン基の C-H 結合は同じ第二級であっても中央に近いものに比べると反応性は低かった。

本報では、それに引き続き、脂肪酸塩化物のクロルホスホン化反応を行ない、得られた生成物をガスクロマトグラフィーで分離、定量して、いろいろの C-H 結合に対する反応性を明らかにし、すでに知られている酸塩化物の塩素化反応の結果と比較検討し、その反応機構について考察した。

脂肪酸のクロルホスホン化反応については中里ら⁴⁾の

研究報告もあるが、ジクロルホスフィニル基の導入位置などについてはまだ明らかにされていない。

2 実験と結果

2.1 試 薬

脂肪酸塩化物は、対応する脂肪酸を五塩化リンあるいは三塩化リンと反応させて合成した。生成物および副生成物の沸点を考慮して、プロピオン酸は前者を、他は後者を用いて塩素化を行なった。塩化チオニルを用いて合成した酸塩化物はクロルホスホン化の反応性はきわめて低く、これは混入する亜硫酸ガスあるいは塩化チオニルの阻害作用によるものと考えられる。それぞれ得られた酸塩化物の沸点はつぎのようであった。プロピオン酸塩化物 $79 \sim 80^\circ\text{C}$ 、酪酸塩化物 $102 \sim 103^\circ\text{C}$ 、吉草酸塩化物 $123 \sim 124^\circ\text{C}$ 、カプロン酸塩化物 $139 \sim 141^\circ\text{C}$ 、カプリル酸塩化物 $195 \sim 200^\circ\text{C}$ 、いずれもメチルエステルとしてガスクロマトグラフィーで分析した結果、95% 以上の純度であった。

2.2 脂肪酸塩化物のクロルホスホン化反応

脂肪酸塩化物 0.3 mol と三塩化リン 1.5 mol をガス

吹き込み管, 温度計をつけた 210 mm×75 mmφ の円筒形ガラス製反応容器に入れ, 氷-塩で -20°C に冷却してから酸素ガスを 200 ml/min の流速で 3 hr 吹き込み反応を行なった。反応開始とともに温度は上昇し, $-5\sim 20^{\circ}\text{C}$ となった(炭素数の多いもの程, 温度上昇の程度は大きかった)。反応後, 三塩化リンおよびオキシ塩化リンなど低沸点物を留去してから, 残分を減圧蒸留して生成物を得た。

それぞれの脂肪酸塩化物について行なった反応の収率および生成物の沸点を Table-1 に示した。

Table-1 Yields of products in chlorophosphonation of acid chlorides.

Acid chloride	Yield (g)	bp $^{\circ}\text{C}$ (mmHg)
Propionic acid chloride	0.8	66~72 (2)
Butyric acid chloride	7.0	91~99 (2)
Valeric acid chloride	17	116~131 (3)
Caproic acid chloride	22	145~152 (3)
Caprylic acid chloride	33	161~170 (2)

2.3 反応生成物のエステル化

前報¹⁾と同様に, 無水エーテルを溶媒として, エチルアルコールとトリエチルアミンでエステル化した。アミン塩酸塩をロ別したのち, 溶媒を減圧留去し, そのままガスクロマトグラフィーの試料とした。酪酸塩化物の場合, クロルホスホン化物をエステル化して蒸留すると, クロルホスホン化物に対し 68% の収率でホスホン酸ジエステル (bp₂ 116~135 $^{\circ}\text{C}$) が得られた。ジクロルホスフィニル基の位置によるエステル化の難易の問題については検討を行わず, すべてのジクロルホスフィニル基は一樣にエステル化されるものと仮定して行なった。アミンを用いずにエステル化すると, その蒸留収率は著しく減少するが(酪酸塩化物のクロルホスホン化物では 18%), その組成比はアミンを用いた場合とほとんど変化のないことなどからこの仮定はほぼ正しいものと考えられる。

2.4 ガスクロマトグラフィーによる分析

装置は島津 GC-3 AF, 検出器 FID, カラム Ucon LB 550 X-Shimalite W, ステンレス 3 m×3 mmφ を用い, 温度は, C₃ および C₄ の場合 203 $^{\circ}\text{C}$, C₅ の場合 220 $^{\circ}\text{C}$, C₆ および C₈ の場合 226 $^{\circ}\text{C}$ で行なった。キャリアーガスは窒素, 流速は 50 ml/min で行なった。

得られたチャートを図-1 に示した。固定液相としては SE 30, thermol あるいは PEG 6000 などに比べて Ucon LB 550 X が最もよい分離を示した。

2.5 標準試料の合成

各ピークを同定するため, 数種の標準試料を合成した。

2.5.1 2-ジエトキシホスフィニルプロピオン酸エチル 等 mol の 2-ブロムプロピオン酸エチルと亜リン

Ucon LB 550 X-Shimalite W, 3 m×3 mmφ, 203~226 $^{\circ}\text{C}$, N₂ 50 ml/min

Fig.-1 GLC of the esterified products in chlorophosphonation of acid chlorides (C₃~C₈).

酸トリエチルを 160 $^{\circ}\text{C}$ で 3 hr 反応させて合成した。bp₂ 92~93 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4312, P% 13.14 (計算値 13.02)

2.5.2 3-ジエトキシホスフィニルプロピオン酸エチル 等 mol のアクリル酸エチルと亜リン酸ジエチルを氷冷し, これにナトリウムエトキシドのエタノール溶液を数滴加え反応させて合成した⁵⁾。bp₃ 107~108 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4333, P% 13.21 (13.02)。

2.5.3 2-ジエトキシホスフィニル酪酸エチル 2-ブロム酪酸エチルから 2.5.1 と同様にして合成した。bp₂ 98~99 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4324, P% 12.31 (12.27)。

2.5.4 4-ジエトキシホスフィニル酪酸エチル 4-ブロム酪酸エチルから 2.5.1 と同様にして合成した。bp₃ 127~128 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4367, P% 12.56 (12.27)。

2.5.5 2-ジエトキシホスフィニル吉草酸エチル 2-ブロム吉草酸エチルから 2.5.1 と同様にして合成した。bp₃ 105~107 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4345, P% 12.01 (11.63)。

2.5.6 2-ジエトキシホスフィニルカプロン酸エチル 2-ブロムカプロン酸エチルから 2.5.1 と同様にして合成した。bp₃ 113~115 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4369, P% 11.24 (11.05)。

2.5.7 2-ジエトキシホスフィニルカプリル酸エチル 2-ブロムカプリル酸エチルから 2.5.1 と同様にして合成した。bp₃ 121~125 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1.4397, P% 10.92 (10.04)。

2.6 ガスクロマトグラムのピークの同定

Fig.-1 の各クロマトグラム (a~e) のピークは標準試料を用いてつぎのように同定した。

2.6.1 プロピオン酸塩化物のクロルホスホン化物
チャート (a) においてピーク 2 は 2-ジエトキシホスフィニルプロピオン酸エチルに、ピーク 3 は 3-ジエトキシホスフィニルプロピオン酸エチルと同定された。

2.6.2 酪酸塩化物のクロルホスホン化物
チャート (b) においてピーク 2 は 2-ジエトキシホスフィニル酪酸エチルに、ピーク 4 は 4-ジエトキシホスフィニル酪酸エチルであった。したがって残るピーク 3 は 3-ジエトキシホスフィニル酪酸エチルであると推定した。

2.6.1 および **2.6.2** の結果より、ジエトキシホスフィニル基がエトキシカルボニル基から離れるにしたがい、保持時間は長くなると推定できる。これは同一分子内にある二つの極性基が離れるにしたがい、極性基間の相互作用は主として分子内から分子間の作用へ移行して沸点上昇および保持時間の増加が起こるものと考えられる。

2.6.3 吉草酸塩化物、カブロン酸塩化物およびカプリル酸塩化物のクロルホスホン化物
これらの酸塩化物より得られる生成物の各異性体の標準試料の合成は非常に困難である。しかし飽和脂肪酸塩化物と三塩化リンの mol 比 1 : 5 の反応条件では、他の副反応による生成物が、ガスクロマトグラムのこれらのピーク付近にはまったく検出されないこと、および **2.6.1** と **2.6.2** の結果より明らかとなったジエトキシホスフィニル基がカルボエトキシ基より離れるにしたがって保持時間が長くなることの二つの事実より、これらの場合にも、そのピークを保持時間の短かいほうから順番に 2-, 3-, … 置換体と同定していくことができるものと仮定した。この仮定は塩素化反応などの結果などと比較しても矛盾はないものと考えられる。しかし 2 位の置換体はほかのものに比べかなり生成量が少なく、ガスクロマトグラムのチャートを保持時間の短いほうから順次 2-, 3-, … 位置換体として同定して行く場合、最初のピークを見落とし、同定を誤る可能性がある。したがって合成の比較的容易な 2-置換体を合成し、そのピークを求め、それを基準として順次ピークを 3-, 4-, … 位置換体と同定した。

これらによって、同定した結果は **Fig.-1** に示すとおりである。

その面積比より求めた各成分の mol% は **Table-2** に示した。

クロルカルボニル基に隣接する 2 位の C-H 基はほかの C-H 基に比べ非常に反応性の低いことがわかった。末端のメチル基もそれにつづいて反応性の低いことが明らかであるが、末端メチル基に隣接するメチレン基の反応性については、はっきりしたことはわからない。しかしデカンのクロルホスホン化反応の結果では、末端メチルに隣接するメチレン基は他のメチレン基に比べて反応性が低かったので¹⁾、この場合も末端メチルの影響を受けているものと考えられる。したがってカプリル酸塩化物のクロルホスホン化反応における 6 および 7 位の反応性にはクロルカルボニル基の影響のほかにも末端メチル基も影響していることも考えられるが、クロルカルボニル基の影響 (inductive effect と考えられる) は、カプリル酸塩化物の場合、少なくとも 5 位までおよび、その影響は直線的に減少していくことは明らかであると考えられる。

これ以上炭素数の多いものについては、ガスクロマトグラフィーでの正確な定量が困難となるため行なわなかったため、その限界はあきらかとされなかったが、一つの置換基の影響が、飽和炭化水素の σ 結合を通して、かなりの距離まで伝わることは興味あるものと思われる。

すでに知られている対応する酸塩化物のクロル化についての結果⁹⁾を **Table-3** に引用した。

酪酸塩化物を塩化スルフルルでクロル化した結果はすこし異なるが、

Table-3 Product compositions in chlorination of acid chlorides (%)⁹⁾.

C-C-C-COCl	a
60 40 0	
C-C-C-COCl	b
30 65 5	
C-C-C-C-COCl	b
0 30 65 5	

a) SO_2Cl_2 , peroxide

b) Cl_2 , light (vapor phase)

ほかの 2 例の場合、2 位および末端メチルの反応性の低いことなど定性的には本実験で行なったクロルホスホン化反応とよく似た傾向を示している。このことは親電子的な性格を持つ塩素ラジカルによる水素引抜きが、この反応の律速段階とすることによって説明され、F.R.

Table-2 Product distribution (mol%) in chlorophosphonation of acid chlorides.

Acid chloride	Product distribution. Number of position of chlorophosphonation						
	2	3	4	5	6	7	8
$\text{ClOCCH}_2\text{CH}_3$	24.8	75.2					
$\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4.7	63.8	31.5				
$\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.2	28.2	43.8	25.8			
$\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.5	18.2	27.8	37.2	16.3		
$\text{ClOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.3	5.1	13.4	19.5	24.6	24.5	12.6

Mayo ら⁷⁾の塩素ラジカルを連鎖担体とするクロロホルム
 ホン化の反応機構を支持するものであると考えられる。

(昭和 45 年 12 月 4 日受理)

文 献

- 1) 岡本, 桜井, 油化学, **20**, 246 (1971)
- 2) 近藤, 岡本, 桜井, 工化, **74**, 132 (1971)

- 3) 岡本, 桜井, 第 9 回油化学討論会発表 1970.10.8 (仙台)
- 4) 中里, 樋口, 森田, 油化学, **16**, 457 (1967)
- 5) H.W. Coover Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1963(1957)
- 6) C. Walling "Free Radical in Solution" p. 364 (1957),
 John Wiley & Sons Inc., New York
- 7) E.R. Mayo, L.J. Durham, K.G. Griggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3156 (1963)

ノ ー ト

酸化マグネシウムによるフライ油の脱酸について

湯 木 悦 二

広島県食品工業試験場 (広島市比治山本町 12 番 70 号)

Removal of the Free Fatty Acid in Frying Oils by Magnesium Oxide Adsorption

Etsuji YUKI

Food Industrial Experimental Station, Hiroshima Prefecture
 (70-go, 12-ban, Hijiyama-honmachi, Hiroshima-shi)

The effect of the magnesium oxide adsorption on the removal of free fatty acid in the oil which was used for frying, was tested. This method was proposed by Hoovers in U.S. 3,231,390.

The prevention of the increase of free fatty acid in the oil during deep fat frying is very important. This increase is mainly caused by the hydrolysis of fat and the rate of hydrolysis is proportional to the acid concentration. The effective method to prevent hydrolysis is, therefore, to inactivate the action of free fatty acid as is produced.

Using the continuous water-spraying and heating system^{6),9)} and the automatic test fryer⁵⁾, the effect of the magnesium oxide adsorption was tested (Table-4, Fig.-2). As a result, the following facts were recognized. The free fatty acid content in the oil has been maintained in low amount at the initial stage. However, the magnesium soap which was produced by the reaction of magnesium oxide with the free fatty acid, dissolved into the oil and accumulated gradually with increase of the frying time, and this soap promoted hydrolysis significantly. Therefore, the higher sensitivity of the oil to hydrolysis resulted in the higher content of free fatty acid as compared with that of the control test, at the latter stage.

As mentioned above, this method is not practical.

1 緒 言

フライなべの中で起きる油の変質のうち、熱酸化的変質は金属フロート^{1),2)}またはフード^{3)~5)}を使用する方法などによってフライ油の表面を空気から保護することにより比較的簡単に防止することができる。しかし、それと同時に、加水分解的変質を防止しなければ、油中に遊離脂肪酸が増加し、着色、発煙および安定性の低下の原

因となり、また、フライ食品の香味を害する。

フライなべの中で起きる油の加水分解速度が遊離脂肪酸の濃度に比例する⁶⁾ので、最初に微量に生成する遊離脂肪酸を不活性にすることができれば、加水分解の防止に有効と考えられる。この観点から、カポック油中のシクロプロペン酸を利用する方法⁷⁾が効果的であるが、この方法は、シクロプロペン酸が熱酸化に鋭敏なことおよび人体に対する影響があることなどの欠点を有する。