総 説

オレフィンのケトン化反応

足 立 明 巳

近畿大学理工学部 (東大阪市小若江)

Ketonation Reaction on Olefins

Akemi ADACHI

Faculty of Science and Engineering, Kinki University
(Kowakae, Higashiōsaka-shi)

1 緒 言

炭素-炭素二重結合を有する化合物を酸化すると、化合物の構造、酸化剤の種類、反応の条件などによって次記のような種々の生成物を与える。しかし、一般にはおのおのの反応が並起したり、二重結合の開裂を伴ったりする場合も多い。

これら反応のうちでエポキシ化、グリコール化、自動酸化、オゾン化についてはよく研究されている。

ケトン化は低級オレフィンについては工業化されている。(編集委員会より) 高級オレフィンや不飽和脂肪酸のケトン化(に関して書くようにとのことであるが、これら化合物について)の研究例は少ない。そこで間接的手段によるケトン化についても述べることにする。

2 金属イオンによる酸化

オレフィンのパラジウム(II)、水銀(II)、タリウム(III)、鉛(IV)イオンなどの金属イオン酸化では、カルボニル化合物、グリコールなどを生ずる。これら反応の反応速度、反応機構などに関しては、すでに書かれた総説¹⁾を参照していただくことにして、ここではケトン化の反応例のみにについて述べる。

2.1 パラジウム(II)イオンによる酸化

パラジウム塩水溶液中に、オレフィンと酸素を吹き込んでアルデヒドまたはケトンを生ずる方法のうち、低級オレフィンについては工業化され Wacker 法と呼ば

れている。

この方法は、つぎに示すように酸化剤として塩化パラジウムの水溶液を用い、そのパラジウムを二価のイオン状態にとどめるために酸素および塩化第二銅を加えて反応させている。

しかし、高級の α -オレフィンにおいては、この反応が容易に起こらず、たとえ低収率で得られたとしても、他のケトン異性体を多量に混入するため、その単離が非常に困難である(表-1)。

W.H. Clement ら²⁾は溶剤としてジメチルホルムアミドの水溶液を用いることにより、高級 α -オレフィンから 80% 以上の高収率で純度の高いメチルケトンを得た。たとえば、1-ドデセンについて、0.20 mol の塩化パラジウム、0.20 mol の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.20 mol の 1-ドデセンを用い、60~70°C で、3.3 l/hr の酸素を通す条件で、ジメチルホルムアミド(DMF)と水の割合がドデカン-2-オンの収率に及ぼす影響を調べた結果が表-2で、最高収率は 87% である。

表-1 Pd(II) 塩によるオレフィンの酸化

脂肪族モノオレフィン	反応温度(°C)	反応時間(min)	カルボニル化合物	収率(%)
エチレン	20	5	アセトアルデヒド	85
プロピレン	20	5	アセトン	90
1-ブテン	20	10	メチルエチルケトン	80
1-ペンテン	20	20	n-ブチルメチルケトン	81
1-ヘキセン	30	30	n-ペンチルメチルケトン	75
1-ヘプテン	50	30	n-ヘキシルメチルケトン	65
1-オクテン	50	30	n-ヘプシルメチルケトン	42
1-ノネン	70	45	n-オクチルメチルケトン	35
1-デセン	70	60	n-ノニルメチルケトン	34

表-2 $C_{10}H_{21}CH=CH_2 \rightarrow C_{10}H_{21}\overset{O}{\underset{||}{C}}CH_3$

実験 番号	溶 剤		1-ドデセン オレフィン 含量 (%)	収 率 (%)
	DMF (ml)	H ₂ O (ml)		
1		25	84	0
2	50	4	96	78
3	50	7	96	78
4	50	7	94	81
5	50	7	84	85
6	50	7	96	87
7	50	10	84	85
8	40	15	96	51
9	25	25	84	20

同様にして、10-ウンデセン酸から10-ケトウンデカン酸を収率83%で得ている。また、酸素および銅塩のかわりに *p*-ベンゾキノンを使用しても、1-ドデセンから収率77%でドデカン-2-オンが得られる。

W.G. Lloyd ら⁷⁾はアルコール性パラジウム(II)塩によるオレフィンの酸化を行なうと相当するアセタールまたはケタールを生成するが、少量の水を存在させることによりカルボニル化合物を遊離の状態、表-3に示すように α -オレフィンからメチルケトンを高収率で得ている。

2.2 水銀(II)イオンによる酸化

酸化第二水銀をトリフルオル酢酸水溶液に溶かしてトリフルオル酢酸水銀の酸性水溶液とし、これにプロピレンを作用するとアクロレイン(収率36%)とアセトン(8.5%)が得られ⁸⁾、また硝酸酸性硝酸水銀水溶液によりプロピレンを酸化するとアセトンが、1-ブテンを酸化するとメチルエチルケトンが得られた⁹⁾という報告はあるが、高級オレフィンに関する報告はいまだにないようである。

2.3 タリウム(III)イオンによる酸化

過塩素酸酸性過塩素酸第二タリウム水溶液あるいは酢酸酸性酢酸第二タリウム水溶液によりオレフィンを酸化すると飽和カルボニルおよびグリコールが生成する⁷⁾。これら両生成物生成の選択性は表-4に示すようにオレフィンの種類によって異なり、生成する速度はイソブテン>プロピレン>1-ブテン>*cis*-2-ブテン>*trans*-2-ブ

表-3 アルコール性 Pd(II) 塩によるオレフィンの酸化

オレフィン	アルコール	触媒	条件	生 成 物	収率 ^{a)} (%)
エチレン	エタングリオール	b	c	2-メチル-1,3-ジオキサラン アセトアルデヒド	91 9
エチレン	プロパン-1,3-ジオール	b	c	2-メチル-1,3-ジオキサン	High
1-ブテン	エタングリオール(湿)	d	c	2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキサラン	68
				2-ブタノン	30
1-ヘキセン	プロパノール-1	e	f	2-ヘキサノン	75
				3-ヘキサノン	25
1-オクテン	プロパノール-1	e	g	オクタノン	89 ^{b)}
				2-オクタノン	87
				3-オクタノン	1.5
				4-オクタノン	Tr.
1-オクテン	プロパノール-1	e	i	オクタノン	80 ^{b)}
				2-オクタノン	68
				3-オクタノン	9
				4-オクタノン	3
1-オクテン	プロパノール-1	e	j	オクタノン	73 ^{b)}
				2-オクタノン	45
				3-オクタノン	18
				4-オクタノン	10

a) ガスクロマトグラフィーで決定

b) 0.028 M-PdCl₂, 0.586 M-CuCl₂·2H₂O

c) オートクレープ中, 50°C, 酸素圧 100 psi, 40 min

d) 0.028 M-PdCl₂, 0.141 M-CuCl₂·2H₂O

e) 0.020 M-PdCl₂, 0.100 M-CuCl₂·2H₂O

f) 50°C, 酸素圧 3 atm, 120 min

g) 30°C, 酸素圧 3 atm, 120 min

h) 工業的純度の 1-オクテン

i) 60°C, 酸素圧 3 atm, 120 min

j) 90°C, 酸素圧 3 atm, 120 min

テン>エチレンの順になり、溶液のイオン強度が大きいくほど、反応速度定数は大きい。

タリウム(III)イオンによる酸化は、つぎに示すようにタリウム塩とオレフィンの付加化合物を通して進むと考えられている。

A. McKillop ら⁸⁾は硝酸タリウムのメタノール溶液をオレフィンのメタノール溶液に室温で滴下すると、たちまちアセタール(V)が生成する。これを希硫酸で分解してケトンあるいはアルデヒド(VI)を高純度で収率よく得ている(表-5)。

付加化合物(II)のC-Tl結合が炭素陽イオンを残して切れたのち、R₁、R₂のどちらかの置換基が転位して(VI)が生成する。転位が起こらない場合にはグリコールのエーテル(IV)が生成する。したがってこの反応は、転位しやすいアリル基が置換したオレフィンおよび環状オレフィンに有効である。鎖状オレフィンである

表-4 オレフィンのタリウム (III) 酸化による飽和カルボニルおよびグリコールの収率

オレフィン	カルボニル化合物	カルボニル収率			グリコール収率		
		過塩素酸水溶液系 (%)	酢酸水溶液系 (%)	酸水溶液系 (%)	過塩素酸水溶液系 (%)	酢酸水溶液系 (%)	酸水溶液系 (%)
エチレン	アセトアルデヒド	45	45		55	55	
プロピレン	アセトン	75~85	81		15~25	17	
1-ブテン	メチルエチルケトン	45~55	75		15~25	16	
cis-2-ブテン	メチルエチルケトン	65~80	85~90		<0.5	<0.5	
trans-2-ブテン	メチルエチルケトン	65~80	85~90		<0.5	<0.5	
イソブテン	イソブチルアルデヒド	35~45	37		55~65	52	

表-5 メタノール中でのオレフィンと硝酸タリウム (III) の反応

オレフィン	生成物	収率 (%)
p-メトキシスチレン	p-メトキシフェニルアセトアルデヒド	75
α-メチルスチレン	フェニルアセトン	81
1,1-ジ-p-アニルエチレン	4,4'-ジメトキシデオキシベンゾイン	95
1-p-アニル-1-p-ブロムフェニルエチレン	4-ブロム-4'-メトキシデオキシベンゾイン	98
α-メチルスチルベン	1,1-ジフェニルアセトン	66
シクロヘキセン	シクロペンタンカルボキシアルデヒド	85
シクロヘプテン	シクロヘキサンカルボキシアルデヒド	86
1-デセン	1,2-ジメトキシデカン(52%) +2-デカノン(28%)	80

1-デセンの場合には、1,2-ジメトキシデカンの収率が 52% で 2-デカノンの収率は 28% である。

3 試薬による酸化

3.1 亜酸化窒素 (一酸化窒素) による酸化⁹⁾

オレフィンは容易に亜酸化窒素と反応し、つぎの種類の反応生成物を生ずる。

i) 炭素数の等しいカルボニル化合物のみを生ずる場合

ii) 炭素数の減じたカルボニル化合物を生ずる場合

iii) オレフィンの 2 分子からカルボニルおよびシクロ

プロパン類を生ずる場合

一般に非置換エチレン、モノ置換エチレン および多くの 1,2-ジ置換エチレンは、主として (i) の型の生成物を与え、1,1-ジ置換エチレンはほとんど (iii) 型の生成物を生ずる。そして (ii) 型の反応は常に起こる。たとえば、オートクレーブ中でシクロヘキセン 40 ml を亜酸化窒素と 300°C, 500 atm で 2 hr 反応するとシクロヘキサノンが 23.5 ml 得られる。

この反応の機構は、亜酸化窒素の共鳴構造 ($\text{N}=\text{N}=\text{O} \leftrightarrow \text{N} \equiv \text{N}^+-\text{O}^-$) の陽性窒素の二重結合に対する攻撃により生ずる五員環中間体を通る機構が考えられている。

3.2 クロム酸による酸化

クロム酸によるオレフィンの酸化生成物としては、炭素鎖の開裂を伴わないエポキシド、ケトール、カルボニル、カルボン酸、また開裂を伴うカルボニル、カルボン酸があり、環状オレフィンではしばしばアリル位の酸化も起こるので、複雑な様相を呈する¹⁰⁾。

たとえば、2-メチルブテン-2(12.5g) を 55% の硫酸に溶かした CrO₃ で酸化すると 3-メチルブタン-2-オン (1.4 g) が得られる¹¹⁾。

オレフィンのクロム酸酸化は、過マンガン酸酸化のときのような環状エステルを経由するかどうかについては、はっきりした結論は出ていないようである¹²⁾。

表-6 オレフィンの塩化クロミル酸化

オレフィン	方法	開環生成物	収率(%)	主生成物	収率(%)
2,3,3-トリメチル-1-ブテン	A	ピナロン	10.8	2,3,3-トリメチルブタナール	28.7
	B		<1.0		34.9
2,4,4-トリメチル-1-ペンテン	A	3,3-ジメチル-2-ペンタノン	4.8	2,4,4-トリメチルペンタナール	38.3
	C		0		75.8
4,4-ジメチル-2-ネオペンチル-1-ペンテン	A	ジネオペンチルケトン	<1 Tr.	4,4-ジメチル-2-ネオペンチルペンタナール	54.8
	C				80.8
2,3-ジメチル-2-ブテン	A	アセトン	6.2	ピナロン	50

方法 A: 二酸化イオウ, B: 亜鉛末, C: Bを減圧分別蒸留精製

重クロム酸酸化によるケトン化には、つぎのような特殊な例が二、三あるのみである¹³⁾。

塩化クロミルでオレフィンを酸化(Étard 反応)すると、通常いろいろな生成物の混合物が低収率で得られる¹⁴⁾。たとえば

F. Freeman ら¹⁵⁾は、従来の方法ではオレフィン-塩化クロミル付加物を二酸化イオウで還元的加水分解を行ないカルボニル化合物を合成したが、アルデヒドの重合触媒である二酸化イオウよりも、さらに還元作用があり重合触媒でない亜鉛末を用いて付加物を還元することによりカルボニル化合物をよい収率(表-6)で得た。

反応機構はつぎのように考えられている。

3.3 有機過酸による酸化

過酸はオレフィンと反応して容易にエポキシ化合物を生ずる。エポキシ化は酸性で行なわれることが多いから、しばしば同時に転位生成物を生ずることがある。とくに強酸から調製した過酸や、求電子試薬を触媒として

用いると顕著である。

たとえば、*trans*- α -クロルスチルベンをトリフルオル過酢酸、過酢酸、過安息香酸でエポキシ化すると、 α -クロルエポキシドを生じないで、 α -クロルケトンが得られる¹⁶⁾。

また、オレフィンの塩化メチレン溶液中に 0~8°C で、あらかじめ調製したトリフルオル過酢酸の塩化メチレン溶液および三フッ化ホウ素のエーテラートを同時に滴下し、0°C で 15 min かきまぜるとカルボニル化合物が直接得られる(表-7)。この反応の機構は、まず二重結合にヒドロキシ陽イオンが攻撃し、その後 Wagner-Meerwein 転位が起こりカルボニル化合物が得られるものと考えている¹⁷⁾。

そのほかに過酢酸、過酢酸、過安息香酸、モノ過フタル酸による、つぎに示すような特殊なオレフィンに関する報告もいくつかある¹⁸⁾。

3.4 イオウを含む試薬による酸化¹⁹⁾

直鎖または環状オレフィンをイオウ、アンモニア、硫化水素および多量の水を含む閉鎖系で加圧下、約 200~350°C で反応させると 40~50 mol の収率でケトンが得られる。副生成物はおもに異性化したオレフィン、メルカプタン、スルフィドである。

たとえば、1-オクテンを反応温度 300°C、反応時間 15 min で酸化試薬の使用割合とケトンの収率との関係調べた結果が表-8である。

表-7 トリフルオル過酢酸と三フッ化ホウ素による酸化

オレフィン	生成物	収率(%)
2,3-ジメチル-2-ブテン	3,3-ジメチル-2-ブタノン(ピナコロン)	75
2-メチル-2-ブテン	3-メチル-2-ブタノン	53
cis-3-メチル-2-ペンテン	3-メチル-2-ペンタノン	63
trans-3-メチル-2-ペンテン	3-メチル-2-ペンタノン	70
1-メチルシクロヘキセン	2-メチルシクロヘキサノン	41
1,2-ジメチルシクロヘキセン	1-アセチル-1-メチルシクロペンタン	76
J ^{9,10} -オクタリン	スピロ [4,5] デカン-6-オン	86
3-クロル-2-メチル-2-ブテン	3-クロル-3-メチル-2-ブタノン	77
3-ブロム-2-メチル-2-ブテン	3-ブロム-3-メチル-2-ブタノン	79
2,3-ジブロム-2-ブテン	3,3-ジブロム-2-ブタノン	61
3,4-ジメチル-3-ペンテン-2-オン	3,3-ジメチル-2,4-ペンタジオン	81
2-シクロペンチリデンシクロペンタノン	スピロ [4,5] デカン-6,10-ジオン	43

表-8 試薬の割合とケトンの収率との関係^{a)}

実験 番号	1-オク テン (mol)	イオウ (g-原子)	NH ₃ (mol)	H ₂ S (mol)	H ₂ O (mol)	転化率 (%)	オクタノ ン (wt%)	オクタノ 酸 (wt%)	低沸点物 質 (wt%)
1	0.40	0.25	0.23	0.18	6.2	83	61	0	0.5
2 ^{b)}	0.40	0.60	0.23	0.17	6.2	93	29	3.4	2
3 ^{c)}	0.40	0.85	1.71	0.16	4.1	>95	—	20	—
4	0.60	0.40	0.33	0.25	6.9	92	51	0	0.2
5	0.60	0.38	0.67	0.25	7.2	86	44	0	0.2
6 ^{d)}	0.60	0.50	0.51	0.44	6.8	91	21	Tr.	—
7	0.60	0.40	0.33	0.09	6.9	92	49	0	0.3
8	0.60	0.40	0.15	0.15	12.6	90	52	0	0.3
9	0.60	0.40	0	0.29	6.7	81	27	0	0.8

a) 実験番号 3 (230°C, 30 min), 生成物は主としてメルカプタンとスルフィドである

b) 暗色生成物

c) 暗色生成物で少量のオクチルアミンを認めた

d) 暗色生成物で 5% のオクチルアミンを分離した

生成したオクタノンはオクタン-2-オン (76 wt%), オクタン-3-オン (20 wt%) およびオクタン-4-オン (4 wt%) からなっている。

その他のオレフィンについても同様の反応を行ない、ケトンを生生成物として得ている（表-9）。

ケトンが生成する機構はつぎのよう考えられている。

4 間接的ケトン化

4.1 有機ホウ素化合物も經由する方法

H.C. Brown ら²⁰⁾は環状オレフィンのエーテル溶液にジボランを反応させたのち、クロム酸酸化を行ない相当するケトンを収率よく得た。

また、L.G. Wideman²¹⁾は 1,9-シクロヘキサデカジエン (1) をジボランで処理すると、ジボランの使用量により中間体 (2), (3), (4) が得られ、エーテル、無水クロム酸の硫酸酸性水溶液で酸化するとケトン (5), (9), (8) および (10) を表-10 に示す収率で得た。

4.2 ケトオキシムを経由する方法

シクロオクテンを塩化メチレンとメタノールの混合溶

表-9 イオウを含む試薬によるオレフィンの酸化²³⁾

オレフィン	転化率 (%)	ケトン収率 (%)
1-ヘキセン	88	51
1-オクテン	83	61
1-デセン	80	59
1-デセン	80	56
シクロオクテン	81	59
シクロドデセン	67	38

a) 表-8, 実験番号1の反応条件

表-10 ジボランの使用量と生成物の割合

ジボラン ジエン当量	% (5)	% (9)	% (8および9)
1	44	1	4
2	26	19	44
3	20	26	45

媒に溶かし、この溶液に塩化ニトロシルを通して、高圧水銀燈 (200 W) を照射すると付加反応が起こり2-クロルシクロオクタノンオキシムを生ずる²²⁾。

これを無水酢酸中、25°C で処理してO-アセタートにかえ、酢酸クロムと 65°C に 16 hr 反応させるとシクロオクタノンが収率 88% で得られる²³⁾。

4.3 ハロゲン化物を経由する方法²⁴⁾

ヨウ化水素はオレフィンに Markownikow 則に従う付加物が得られる。このヨウ化アルキルをジメチルスルホキシド中で加熱すると、相当するカルボニル化合物が得られる。たとえば、2-ヨードオクタンを酸化マグネシウムの存在下、ジメチルスルホキシドと 150°C で 1 hr-加熱して酸化するとオクタン-2-オンが収率 32% で得られる。

しかし、ヨードシクロヘキサンはシクロヘキサノンに生成しないが、クロルシクロヘキサンは酢酸銀の存在下、ジメチルスルホキシドと加熱することによりシクロヘキサノンが 9.7% の収率で得られる。

この酸化反応の機構はつぎのように考えられている。

4.4 ハロゲンヒドロキシ誘導体を経由する方法

次亜ヨウ素酸をオレイン酸およびエライジン酸に付加させると、ヨウ素-ヒドロキシステアリン酸のジアステレオマーが生成する。これを酢酸銀、酢酸ナトリウムの

表-11 9(10),10(9)-ヨウ素ヒドロキシステアリン酸メチル (I) から 9(10)-ケトステアリン酸メチルの合成

No.	HgSO ₄ /I モル比	H ₂ SO ₄ 濃度 (N)	時間 (hr)	温度 (°C)	生成物の割合 (%)		
					9(10)-ケトステアリン酸メチル	9,10-ジヒドロキステアリン酸メチル	その他の生成物
1	—	0.5	3	70	12	—	88
2	—	5.0	3	70	8	—	92
3	2:1	—	3	70	67	21	12
4	2:1	—	10	22	62	19	19
5	2:1	0.05	3	70	75	12	13
6	1:1	0.5	3	70	80	—	20
7	2:1	0.5	3	70	94	—	6
8	3:1	0.5	3	70	93	—	7
9	2:1	5.0	3	70	85	—	15
10	2:1	0.5	6	22	60	—	40
11	2:1	0.5	10	22	93	—	7
12	2:1	0.5	12	22	95	—	5

酢酸溶液中においてヒドロキシアセトキシステアリン酸に変換する場合、約 25% の 9(10)-ケトステアリン酸が生成する²⁵⁾ (前ページの式)。

そこで、D. Rankoff²⁶⁾ は硫酸水銀、硫酸の存在下、メタノール中でヨウ素-ヒドロキシステアリン酸メチルエステルを反応させて、相当するケトエステルを直接合成する方法を検討した結果が表-11である。

90%以上の収率でケトエステルを得るには、ヨウ化物では反応は3hrでよいが、塩化物では7hr、臭化物では5hrが必要である。硫酸および硫酸水銀のかわりに硝酸および硝酸水銀を用いたときはケトエステルの収率は低くなり、ジヒドロキシ酸エステルが生成する。

4.5 エポキシドを經由する方法

エポキシドを異性化するとカルボニル化合物²⁷⁾あるいは不飽和アルコール²⁸⁾が生成する。

ジコパルトオクタカルボニルはメタノールなどの極性溶媒中では不均化して $\text{C}_6(\text{CO})_4^-$ が生成し、エポキシドを開環、ヒドリドイオンが移動してケトンに転換する²⁹⁾。

異性化触媒としてはルイス酸触媒がよく用いられる。

9,10-エポキシステアリン酸メチルは1,4-ジオキサン中、100°Cで塩化アルミニウムあるいは三フッ化ホウ素エーテラート触媒を用いると、主として9(10)-ケトステアリン酸メチルに異性化する³⁰⁾。

また、12,13-エポキシオレイン酸メチルをジオキサン中で三フッ化ホウ素エーテラートと反応させると 12-および 13-ケトオレイン酸メチルが主生成物として得られ、そのほかにシクロプロパン化合物が同時に生成する³¹⁾。

G. Kolaczinski ら³²⁾は 1,2-エポキシ化合物をルイス酸によって相当するアルデヒドに変化させる反応の条件について検討し、反応機構はつぎのようであると考えた。

$R = R' = H, \text{ Alkyl, Phenyl}; XY_n = \text{ルイス酸触媒, } BF_3, AlCl_3, SnCl_4,$

9,10-エポキシステアリン酸をジメチルスルホキシドと加熱すると 9(10)-ケトステアリン酸が 15~20% の収率で得られたという報告がある³³⁾。

エポキシドを三フッ化ホウ素触媒存在下、ジメチルスルホキシド中で反応させると α -オキシケトンが得られるが³⁴⁾、ハロゲン化アルキルを共存させることによりカルボニル化合物が高収率で得られる。たとえば、*cis*-4,5-エポキシオクタンからは次図に示す経路を通してオク

タン-4-オンが収率 100% で得られる³⁵⁾。

そのほかに、 $\text{NaI}^{36)}$, $\text{LiClO}_4^{37)}$, $\text{H}_2\text{O}_2^{38)}$ などを作用させてもカルボニル化合物が得られる。

4・6 第二アルコールを経由する方法

第二アルコールを脱水素あるいは酸化することによりケントが得られる。

4・6・1 オレフィンから第二アルコールを得る方法

i) 硫酸化によるヒドロキシル化は、重要な低級アルコール製造法であるが、高級オレフィンでは副反応を伴う。たとえば、オレイン酸を硫酸化後、加水分解すると 9-あるいは 10-モノヒドロキシステアリン酸の混合物が得られる³⁹⁾。

ii) 酸性触媒たとえば過塩素酸、硫酸あるいは三フッ化ホウ素-酢酸錯化合物または陽イオン交換樹脂の存在下、ギ酸、酢酸などの低級脂肪酸を付加させたのち、加水分解する⁴⁰⁾。

iii) オレフィンをジボランで処理してトリアルキルボランとし、これを過酸化水素で酸化すると容易に水和反応が行なわれる。二重結合が分子の端にあるオレフィンは第一アルコール、分子の内部にあるオレフィンはそれぞれの位置に水和したアルコールが生成するが、二重結合が内部にある場合でもトリアルキルボランを 160°C に加熱したのちに酸化すると第一アルコールが得られる⁴¹⁾。しかし、オレイン酸メチルの場合には加熱しても移動は起こらない⁴²⁾。

iv) α -オレフィンからの 1,2-エポキシドをラネーニッケル触媒で接触還元すると第一アルコールを多く生ずるが⁴³⁾、パラジウム触媒を用いるか、水酸化ナトリウムまたはハロゲン化アルキルなどを添加すると第二アルコールの生成割合が増加する⁴⁴⁾。

cis-および *trans*-9,10-エポキシステアリン酸あるいはそれらのメチルエステルを 10% Pd-C 触媒を用い、酢酸中、室温で水素添加すると、10-ヒドロキシステアリン酸あるいはメチルエステルが得られる⁴⁵⁾。

オレフィンからのエポキシドをエーテル中、 LiAlH_4 で還元してもアルコールが得られるが⁴⁶⁾、オレイン酸からのエポキシドを LiAlH_4 で還元するとカルボキシル基も還元されてオクタデカン-1,10-ジオールを与える⁴⁷⁾。

また、エポキシドをナトリウムアマルガムで還元しても第二アルコールが得られる⁴⁸⁾。

v) オレフィンを水-テトラヒドロフラン (1:1) 混合溶媒中で酢酸水銀を反応させて得られた水銀中間体を取り出さずに、そのままアルカリ性で水素化ホウ素ナトリウムで還元(脱水銀化)すると二重結合への Markovnikov 則による水和が高収率で起こる⁴⁹⁾。

たとえば、1-ドデセンから 2-ドデカノール(収率 91%)、1-オクタデセンから 2-オクタデカノール(収率 93%)が得られる。

そのほかに、不飽和脂肪酸の自動酸化生成物を還元する方法⁵⁰⁾などもある。

4・6・2 第二アルコールからケトンを得る方法

i) 12-ヒドロキシステアリン酸メチルに ラネーニッケルあるいは銅クロマイト触媒を加え、加熱すると脱水素反応が起こり、高純度の 12-ケトステアリン酸メチルが高収率で得られる⁵¹⁾。

ii) ヒドロキシ酸を無水クロム酸-酢酸⁵²⁾、重クロム酸ナトリウム⁵³⁾、クロム第三ブチル⁵⁴⁾などによる酸化あるいは Oppenauer 酸化⁵⁵⁾によりケト酸が得られる。

6,7-エポキシオクタデカン酸の LiAlH_4 還元生成物であるオクタデカン-1,7-ジオールを無水クロム酸-酢酸で酸化すると 7-ケトオクタデカン酸が得られる⁵⁶⁾。

第二アルコールからケトンへの酸化剤としては、そのほかに活性二酸化マンガン⁵⁷⁾、ジメチルスルホキシド⁵⁸⁾、鉄酸カリウム⁵⁹⁾、四塩化炭素⁶⁰⁾、塩化パラジウム⁶¹⁾などがあり、 $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による接触酸化⁶²⁾あるいは超音波により脱水素する方法⁶³⁾などもある。

4・7 α -ジケトンを経由する方法4・7・1 オレフィンから α -ジケトンを得る方法

i) 不飽和化合物を二酸化セレンで酸化するとジカルボニル化合物が得られる。エチレンなど炭素数の少ないオレフィンについて認められており、一般には隣接基に活性水素がないときに起こることが多い。たとえばスチレンからベンジルが得られる⁶⁴⁾。

ii) J.E. Coleman ら⁶⁵⁾はオレイン酸を非イオン乳化剤で水中に乳化し、pH 6~7 で過マンガン酸カリウム

で酸化することにより 9,10-ジケトステアリン酸を 25% の収率で得ている。また、K.B. Sharpless ら⁶⁶⁾は大環状オレフィンおよび鎖状オレフィンを無水酢酸中、過マンガン酸カリウムで注意して酸化することにより収率よく α -ジケトンを得た。

iii) オレイン酸を過マンガン酸カリウム⁶⁷⁾、四酸化オスミウム⁶⁸⁾、過硫酸⁶⁹⁾、安息香酸ヨウ化銀⁷⁰⁾、四酢酸鉛⁷¹⁾、過ギ酸⁷²⁾あるいは過酢酸⁷³⁾などの有機過酸、過酸化水素とタングステン酸⁷⁴⁾、過酸化水素とトリフルオル酢酸⁷⁵⁾などによる酸化、あるいは酢酸溶液中でのヨウ素と酢酸銀処理⁷⁶⁾、電解酸化⁷⁷⁾などにより 9,10-ジヒドロキシステアリン酸が得られる。このジヒドロキシ酸の酢酸溶液に無水クロム酸の濃硫酸を含む酢酸溶液を加えて酸化すると 9,10-ジケトステアリン酸が収率 25% で得られる⁷⁸⁾。

9,10,16-トリヒドロキシヘキサデカン酸と N-ブロムスクシンイミドを酢酸エチルと水の混液中で加熱還流することにより 9,10-ジケト-16-ヒドロキシヘキサデカン酸が収率 30% で得られる⁷⁹⁾。

また、ジオールを銅クロマイト触媒を用いる接触酸化でジオンを得たという特許⁸⁰⁾などもある。

4・7・2 α -ジケトンの還元

α -ジケトンがヨウ化水素酸で還元することによりモノケトンが得られる。たとえばオレイン酸、ペトロセリン酸およびエルシン酸の α -ジケトン誘導体を、47% ヨウ化水素酸と氷酢酸中で、3 hr 還流すると二種のモノケト酸の異性体混合物が結晶として単離される⁸¹⁾。また環状 α -ジケトンあるいは α -ケトールを同様に還元してもモノケトンが得られる⁸²⁾。

ただし R および R' はそれぞれ

5 お わ り に

著者の不勉強のため、見落とした文献、誤解がかなり多いと思うが、読者諸氏の何らかのお役にたてば幸いである。

(昭和47年9月12日受理)

文 献

- 橋本, 化学と工業, **20**, 1077 (1967); 辻, 有合化, **25**, 984 (1967); 斎藤, 油化学, **17**, 287 (1958); 市川ら, 有合化, **29**, 400 (1971) など
- J. Smidt *et al.*, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959)
- W.H. Clement *et al.*, *J. Org. Chem.*, **29**, 241 (1964)
- W.G. Lloyd *et al.*, *J. Org. Chem.*, **34**, 3949 (1969)
- B.C. Fielding *et al.*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1627
- Y. Saito *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 524 (1967)
- R.R. Grintead, *J. Org. Chem.*, **26**, 238 (1961); P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 990, 4423 (1965); **88**, 1597 (1966); H.J. Kabble, *Ann.*, **656**, 204 (1962); J.B. Lee *et al.*, *Tetrahedron*, **20**, 1017 (1964); K. Ichikawa *et al.*, *ibid.*, 407 (1966); K.C. Pande *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 3393 (1964); C.B. Anderson *et al.*, *J. Org. Chem.*, **28**, 605 (1963); R.J. Ouellette *et al.*, *ibid.*, **34**, 4104 (1969); 植村ら, 日化, **87**, 986 (1966)
- A. McKillop *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 5275
- F.S. Bridson-Jones *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2999, 3009
- W.J. Hickinbottom *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4400
- W.J. Hickinbottom *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1360
- 御園生ら, 油脂, **22**, No. 5., 125 (1969)
- V. Boekelheide *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1245 (1950); L.F. Fieser, *ibid.*, **75**, 4377, 7386 (1953)
- S.J. Cristol *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4353 (1950); R.A. Stairs *et al.*, *Can. J. Chem.*, **41**, 1059 (1963); C.N. Rentea *et al.*, *Tetrahedron*, **22**, 3501 (1966)
- F. Freeman *et al.*, *J. Org. Chem.*, **33**, 3970 (1968); *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4621 (1970)
- R.N. McDonald *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 4004 (1963)
- H. Hart *et al.*, *J. Org. Chem.*, **32**, 2669 (1967)
- J.P. Vila *et al.*, *Anales real. soc. españ., fis. y quim.*, **48 B**, 273 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 3802 (1953); St. Goldschmidt *et al.*, *Rec. trav. Chim.*, **67**, 489 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 1355 (1949); H. Hock *et al.*, *Chem. Ber.*, **83**, 227 (1950); J.E. Horan *et al.* "Organic Syntheses" Vol. 41, p. 53 (1961)
- S. Suzuki *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 179 (1971)
- H.C. Brown *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2951 (1961)
- L.G. Wideman, *J. Org. Chem.*, **33**, 4541 (1968)
- M. Ohno *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1119 (1966)
- E.J. Corey *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5276 (1970)
- H.R. Nace *et al.*, *J. Org. Chem.*, **24**, 1792 (1959); A.P. Johnson *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 520
- D. Rankoff *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 334 (1968)
- D. Rankoff, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 744 (1968)
- H. Newby, *Brit.* 879,803 (1961); *Chem. Abstr.*, **57**, 665 (1962)
- L.J. Haynes *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1583
- J.L. Eisenmann, *J. Org. Chem.*, **27**, 2706 (1962)
- H.A. Walens *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 126 (1965)
- H.B.S. Conacher *et al.*, *Chem. Phys. Lipids*, **3**, 203 (1969); *Chem. Commun.*, **1967**, 984; L. Canonica *et al.*, *Tetrahedron*, **25**, 1 (1969)
- G. Kolaczinski *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **73**, 553 (1971)
- D. Swern, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 424 (1970)
- T. Cohen *et al.*, *J. Org. Chem.*, **26**, 1681 (1961)
- D. Bethell *et al.*, *Chem. Commun.*, **1968**, 227
- G.W. Kenner *et al.*, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1551 (1954)
- B. Rickborn *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4194 (1968)
- A.Π. Mereweby, *Yc. XNM.*, **39** (3), 444 (1970)
- E.T. Roe *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 45 (1947); G.V. Rao *et al.*, *ibid.*, **48**, 286 (1970)
- H.B. Knight *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6212 (1953); J. Rockett, *ibid.*, **78**, 3191 (1956); H.B. Knight *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 1 (1954); W.O. Munns *et al.*, *ibid.*, **40**, 22 (1963); L. T. Black *et al.*, *ibid.*, **44**, 310 (1967)
- Chem. Eng. News*, **37**, Jan. **19**, 36 (1959); H.C. Brown *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1443 (1966)
- S.P. Fore *et al.*, *J. Org. Chem.*, **24**, 920 (1959)
- Henkel & Cie. G.m.b.H., *Ger.* 1,139,477 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 10079 (1963); R.T. O'Connor *et al.*, *J. Org. Chem.*, **18**, 686, 693 (1953)
- 三井ら, 日化, **86**, 225 (1965)
- I.G.V. Pigulevskii *et al.*, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **9**, 829 (1939); *Chem. Abstr.*, **34**, 378 (1940); Z. Ya. Rubashko, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **34**, 585 (1964); C.H. Mack *et al.*, *J. Org. Chem.*, **18**, 686 (1953); R. Subbarao *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 379;

- G.V. Rao *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 408 (1968)
- 46) M.S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3362 (1949); C.R. Glowaoki *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **47**, 225 (1970)
- 47) G.V. Pigubevskii *et al.*, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **31**, 601, 605 (1961); *Chem. Abstr.*, **55**, 22120 (1961)
- 48) M.S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3362 (1949)
- 49) H.C. Brown *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1522 (1967); *J. Org. Chem.*, **35**, 184 (1970)
- 50) 足立 “第 11 回関西夏季ゼミナール” テキスト (1970)
- 51) B. Freedman *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 340 (1965); **43**, 125, 342 (1966); **47**, 311 (1970)
- 52) J. Ross *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 282 (1949); J. Rockett, *ibid.*, **78**, 3191 (1956); G.W. Ellis, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 9; O. Grummitt *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 690 (1949)
- 53) J. Nichols, *U.S.* 2,623,888 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 9999 (1953)
- 54) 丸田ら, *工化*, **60**, 31 (1957)
- 55) 三原ら, *日化*, **79**, 282 (1958)
- 56) G.V. Pigulevskii *et al.*, *Zhur. Obshchei Khim.*, **31**, 652, 656 (1961); *Chem. Abstr.*, **55**, 22120 (1961)
- 57) I.M. Goldman, *J. Org. Chem.*, **34**, 1979 (1969)
- 58) W.H. Clement *et al.*, *Chem. Ind. (London)*, **1969** (23), 755
- 59) R.J. Audette *et al.*, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 279
- 60) W.J. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **3**, 100 (1964)
- 61) A.V. Nikiforova *et al.*, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 3239 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 3995 (1964)
- 62) B.H. Davis *et al.*, *J. Catal.*, **13**, 100 (1969); *Chem. Abstr.*, **70**, 77223 c (1969)
- 63) M. Anbar *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1462 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 2935 (1964)
- 64) S. Astin *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 901
- 65) J.E. Coleman *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 675 (1958)
- 66) K.B. Sharpless *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3303 (1971)
- 67) A. Lapworth *et al.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **127**, 1628 (1925)
- 68) A. Bader, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3938 (1948)
- 69) I. Afanasievski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **47**, 2124 (1915); *Chem. Abstr.*, **10**, 3060 (1916)
- 70) H. Wittcoff *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 3138 (1947)
- 71) 松原ら, *日化*, **80**, 1195 (1957); *工化*, **63**, 502, 505, (1960)
- 72) D. Swern *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1786 (1945)
- 73) G. King, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 37
- 74) T.M. Luong *et al.*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 316 (1967); G.O. Hustad *et al.*, *ibid.*, **47**, 333 (1970)
- 75) W.D. Emmons *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3472 (1954)
- 76) F.D. Gunstone *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 487
- 77) 丸田, *日化*, **72**, 233 (1951)
- 78) B.H. Nicolet *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1136 (1922); S.M. Osman *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **72**, 454 (1970)
- 79) C.A. Grob *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1763 (1953); M.F. Ansell *et al.*, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 1846
- 80) O.J. Weinkauff, *U.S.* 2,455,631 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 1797 (1949)
- 81) S.M. Osman *et al.*, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **72**, 454 (1970)
- 82) W. Reusch *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3068 (1964)