メチルステリンのガスクロマトグラフィー (第 3 報)

 Δ^4 -ステノールの GLC 内分解

飯田 隆・田村利武・西上浩平・松本太郎

日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

Gas-Liquid Chromatographic Studies of Methyl Steroids. III.

Decomposition of Δ^4 -Stenols in GLC

Takashi IIDA, Toshitake TAMURA, Kōhei NISHIGAMI and Tarō MATSUMOTO

Faculty of Science and Technology, Nihon University (Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

The gas-liquid chromatographic characteristics of 4 kinds of Δ^4 -stenol (Δ^4 -cholestenol, 4-methyl- Δ^4 -cholestenol, 6 α -methyl- Δ^4 -cholestenol, 6 β -methyl- Δ^4 -cholestenol) and also their acetoxy, trifluoroacetoxy and trimethylsiloxy (TMS) derivatives have been studied.

The Δ^4 -stenols and their derivatives gave two peaks (a and b) which have retention times significantly shorter than would be expected from comparison to other sterols. On the TMS derivatives, the third peak (c) which is less volatile component was also observed. Peak a, b and c were respectively identified to $\Delta^{2,4}$ -diene, $\Delta^{3,5}$ -diene and the original TMS derivative by means of preparative GLC, UV, IR and gas chromatography-mass spectrometry.

These results suggested that the Δ^4 -stenols and their derivatives underwent a thermal elimination reaction of functional group at C-3, and yielded unsaturated hydrocarbons (a and b). The structure of resulting hydrocarbons was not affected by the nature of a methyl group in proximity to the Δ^4 -bond.

1 緒 言

ステロイドの GLC でビタミン D やコルチコステロイドなどのいわゆるステロイドホルモン^{1),2)} は熱安定性が悪く, GLC 内で構造変化するが, 通常のステリン類が GLC 内で構造変化を起こすということは特殊な条件下^{3),4)}を除いて知られていない。Van den Heuvel ら⁴⁾はステリンの *p*-トルエンスルホン酸塩やメタンスルホン酸塩誘導体が GLC で脱離分解を起こし, 不飽和炭化水素ピークを生成し, その脱離反応は 3 位官能基の立体配位と近接官能基 (アルキル置換基とその立体配位, 不飽和結合) に影響されることを報告している。

著者らはさきにステリン環骨格の C-4 位に不飽和結合をもつ Δ^4 -コレステノールが 3 位官能基の脱離分解物と推定された保持時間の異常に短い 2 本のピークを生成することを知り, その内 1 本を $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエンとした^{5),6)}。その後, Okerholm ら⁷⁾もこの 2 本のピークの構造を $\Delta^{2,4}$ -コレスタジエンと $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエンであるとしている。

本報ではこの種の Δ^4 -ステノールの GLC 挙動についてさらに詳細に検討した。とくに Δ^4 -結合に近接した位置へのメチル基導入および 3 位官能基の変化が脱離分解に及ぼす影響をしらべた。

2 実験および結果

IR は日本分光光研 DS-301 型を用い KBr 錠剤法により, UV は日立分光光度計 124 型を用いエチルアルコール溶液で測定し, 吸光度は吸収極大波長での分子吸光係数 (ϵ) で示した。また mp は柳本微量融点測定装置を用いて測定 (mp 未補正) した。

2.1 試料ステリンの合成

2.1.1 Δ^4 -コレステノール Δ^4 -コレステン-3-オン⁸⁾を無水エチルエーテル溶液とし, これを水素化リチウムアルミニウムを懸濁させた同一溶媒中に徐々に加えた後, 2 hr 加熱かくはんして 3 位オキシ基を還元⁹⁾した。常法によって回収した粗反応生成物をジギトニン処理して 3 β -オール成分を 3 α -オール成分から分別した。mp 131~132°C (文献値⁸⁾ mp 131~132°C), IR は第二級水

酸基 ($\nu_{\text{O-H}}$ 3430 cm^{-1} 付近, $\nu_{\text{C-O}}$ 1029 cm^{-1}) および Δ^4 -結合 ($\nu_{\text{C=C}}$ 1658 cm^{-1}) の吸収を, UV (220 $\text{m}\mu$ 以上) は共役ケトン構造の消滅していることを示した。

2.1.2 4-メチル- Δ^4 -コレステノール 4-メチル- Δ^4 -コレステ-3-オン⁹⁾を上記 2.1.1 と同様に処理して得た。mp 149.5~151.5°C (文献値⁹⁾ mp 151~152°C), IR は第二級水酸基 ($\nu_{\text{O-H}}$ 3400 cm^{-1} 付近, $\nu_{\text{C-O}}$ 1043 cm^{-1}) および Δ^4 -結合 ($\nu_{\text{C=C}}$ 1656 cm^{-1}) の吸収を, UV (220 $\text{m}\mu$ 以上) は共役ケトン構造の消滅していることを示した。

2.1.3 6 α -メチル- Δ^4 -コレステノール Collins ら¹⁰⁾の還元法によって得た。すなわち水素化リチウムアルミニウムと第三ブタノールから調製した水素化リチウムトリ第三ブトキシアルミニウムのテトラヒドロフラン溶液に, 同一溶媒に溶かした 6 α -メチル- Δ^4 -コレステ-3-オン⁹⁾を 0°C で徐々に加えた後, 2 hr 室温でかくはんして得た。mp 138.5~140°C (文献値¹⁰⁾ mp 137~138°C), IR は第二級水酸基 ($\nu_{\text{O-H}}$ 3250 cm^{-1} 付近, $\nu_{\text{C-O}}$ 1038 cm^{-1}) および Δ^4 -結合 ($\nu_{\text{C=C}}$ 1657 cm^{-1}) の吸収を, UV (220 $\text{m}\mu$ 以上) は共役ケトン構造の消滅していることを示した。

2.1.4 6 β -メチル- Δ^4 -コレステノール 6 β -メチルコレステ-3 β , 5 α -ジオール⁹⁾の 3-アセチル化物を乾燥ピリジン溶液とし, 0°C で塩化チオニルによる 5 α -ヒドロキシル基の脱水反応¹¹⁾をして 6 β -メチル- Δ^4 -コレステノールアセテート, mp 110.5~112.5°C (文献値¹¹⁾ mp 115~116°C) を得た。常法により加水分解して得た遊離アルコールは mp 90~92°C (文献値¹¹⁾ mp 95~96°C) で, IR は第二級水酸基 ($\nu_{\text{O-H}}$ 3350 cm^{-1} 付近, $\nu_{\text{C-O}}$ 1035 cm^{-1}) および Δ^4 -結合 ($\nu_{\text{C=C}}$ 1651 cm^{-1}) の吸収を示した。

2.2 標準 $\Delta^{3,5}$ -ジエン化合物の合成

Δ^4 -3 β -オール型のステノールは酸触媒によって容易に脱水反応を起こす^{8), 12)}。すなわち 2.1 で得た Δ^4 -ステノールを数滴の塩酸を含むメチルアルコール溶液として 4 hr 煮沸してそれぞれ対応する $\Delta^{3,5}$ -ジエンを得た。GLC はいずれも単一ピークを与え, その保持時間を Table-1 に示した。合成した標準 $\Delta^{3,5}$ -ジエンの諸特性は次の通りである。

Table-1 Relative retention times of authentic $\Delta^{3,5}$ -dienes.

	3%SE-30*	1.5%OV-17**
$\Delta^{3,5}$ -cholestadiene	1.11	1.09
4-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiene	1.43	1.44
6-methyl- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiene	1.41	1.39

* Retention times of samples are expressed relative to *n*-octacosane (16.2 min)

** Retention times of samples are expressed relative to *n*-triacontane (30.5 min). Column conditions are given in Table-2.

$\Delta^{3,5}$ -コレスタジエン mp 78~79.5 (文献値⁸⁾ mp 79°C), UV は $\epsilon_{229\text{m}\mu}$ 22800, $\epsilon_{235.5\text{m}\mu}$ 23900, $\epsilon_{244\text{m}\mu}$ 15150 (文献値¹³⁾ $\epsilon_{229\text{m}\mu}$ 17300, $\epsilon_{235\text{m}\mu}$ 18450, $\epsilon_{245\text{m}\mu}$ 12050) (Fig.-1) の吸収を示した。

4-メチル- $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエン mp 72.5~73.5°C (文献値⁹⁾ mp 73~74°C), UV は $\epsilon_{231\text{m}\mu}$ 16200, $\epsilon_{238\text{m}\mu}$ 17700, $\epsilon_{246\text{m}\mu}$ 11800 (文献値⁹⁾ $\epsilon_{231\text{m}\mu}$ 15800, $\epsilon_{239\text{m}\mu}$ 20000, $\epsilon_{247\text{m}\mu}$ 11000) の吸収を示した。

6-メチル- $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエン mp 86~87°C (文献値¹⁴⁾ mp 86~88°C), UV は $\epsilon_{235.5\text{m}\mu}$ 19200, $\epsilon_{242\text{m}\mu}$ 20750, $\epsilon_{250\text{m}\mu}$ ショルダーピーク (文献値¹⁴⁾ $\epsilon_{236\text{m}\mu}$ 20350, $\epsilon_{242.5\text{m}\mu}$ 251 $\text{m}\mu$ 21000, $\epsilon_{251\text{m}\mu}$ 15680) の吸収を示した。

2.3 Δ^4 -ステノールおよびその誘導体の GLC

GLC 用試料は 2.1 で調製した 4 種の Δ^4 -ステノールからさらに酢酸エステル (OAc) 誘導体, トリフルオル酢酸エステル (TFA) 誘導体およびトリメチルシリルエーテル (TMS) 誘導体を前報⁹⁾と同様に処理して得た。

ガスクロマトグラフは島津 GC-5 A 型 (FID検出器) を使用し, その操作条件を Table-2 に示した。測定した試料の相対保持時間とメチレンユニット⁹⁾を Table-3, 4 に示した。C-4 位および C-6 位にメチル基を導入したときの保持時間増加率をメチル基の保持係数として Table-5 に示した。

Table-2 Operating conditions for GLC.

	1	2
Liquid phase and column support	3% SE-30 on Gas chrom Z 80~100 mesh	1.5%OV-17 on Gas chrom Z 80~100 mesh
Column	2 m $\times$ 3 mm i.d. glass column	2 m $\times$ 3 mm i.d. glass column
N ₂ flow rate (ml/min)	34.3	31.0
H ₂ flow rate (ml/min)	50.0	50.0
Air flow rate (l/min)	1.0	1.0
Column temp. (°C)	230	230
Detector temp. (°C)	250	250
Injector temp. (°C)	250	250

Δ^4 -ステノール (I~IV) およびその誘導体はいずれも 2 本のピーク a, b を与えた。TMS 誘導体ではこの 2 本のピークに加えてさらに第 3 のピーク c を与えた。ピーク a, b の保持時間は異常に小さく, 通常のステリンに期待されるものではない。また, 通常のステリンでは 3 位官能基の変化によって保持時間も変化するが, ピーク a, b はこのような変化がなく一定の保持時間をもった (Table-3, 4)。ピーク b (I~IV) の保持時間 (Table-3) は Δ^4 -ステノールの 3 位官能基を脱離して合成した $\Delta^{3,5}$ -ジエンの保持時間 (Table-1) にそれぞれ一致した。以上の GLC 諸特性から, ピーク a と b は 3 位官能基が GLC 内で脱離反応を起こした不飽和炭化水素ピーク^{5), 6)}で, 各ピークの帰属はいずれの化合物でもピーク a が

Table-3 Relative retention times of J^4 -stenols and their derivatives at the position of C-3.

	Peak No.	3% SE-30*				1.5% OV-17**			
		PS***	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS	PS***	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS
I. J^4 -Cholestenol	a	0.97	0.97	0.96	0.96	0.90	0.91	0.91	0.91
	b	1.12	1.12	1.12	1.11	1.10	1.11	1.10	1.10
	c	---	---	---	2.28	---	---	---	1.95
II. 4-Methyl- J^4 -cholestenol	a	1.25	1.24	1.23	1.25	1.18	1.18	1.17	1.18
	b	1.43	1.43	1.43	1.43	1.44	1.45	1.44	1.46
	c	---	---	---	2.92	---	---	---	2.41
III. 6 α -Methyl- J^4 -cholestenol	a	1.18	1.18	1.16	1.17	1.11	1.10	1.09	1.09
	b	1.39	1.40	1.40	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39
	c	---	---	---	2.53	---	---	---	2.12
IV. 6 β -Methyl- J^4 -cholestenol	a	1.08	1.08	1.08	1.08	0.97	0.97	0.96	0.96
	b	1.39	1.41	1.41	1.40	1.38	1.39	1.39	1.38
	c	---	---	---	2.45	---	---	---	2.04

* Retention times of samples are expressed relative to *n*-octacosane. (Retention time of *n*-octacosane is 16.2 min and of cholestane is 16.4 min.)

** Retention times of samples are expressed relative to *n*-triacontane. (Retention time of *n*-triacontane is 30.5 min and of cholestane is 25.7 min)

*** Parent sterols

Table-4 Methylene unit values of J^4 -stenols and their derivatives at the position of C-3.

	Peak No.	3% SE-30				1.5% OV-17			
		PS	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS	PS	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS
I. J^4 -Cholestenol	a	27.90	27.90	27.90	27.70	29.70	29.70	29.70	29.70
	b	28.40	28.40	28.40	28.35	30.30	30.30	30.30	30.30
	c	---	---	---	30.85	---	---	---	32.10
II. 4-Methyl- J^4 -cholestenol	a	28.80	28.75	28.75	28.80	30.55	30.55	30.50	30.55
	b	29.25	29.25	29.25	29.25	31.15	31.20	31.15	31.20
	c	---	---	---	31.70	---	---	---	32.80
III. 6 α -Methyl- J^4 -cholestenol	a	28.60	28.60	28.55	28.55	30.30	30.30	30.30	30.30
	b	29.15	29.20	29.20	29.15	31.05	31.05	31.05	31.05
	c	---	---	---	31.20	---	---	---	32.40
IV. 6 β -Methyl- J^4 -cholestenol	a	28.30	28.30	28.30	28.30	29.90	29.90	29.90	29.90
	b	29.15	29.20	29.20	29.20	31.00	31.05	31.05	31.00
	c	---	---	---	31.10	---	---	---	32.25

$J^{2,4}$ -ジエン, ピーク b が $J^{3,5}$ -ジエン, ピーク c が未分解の TMS 誘導体であると考えられる (同定については後述する)。

J^4 -ステノールの C-4 位および C-6 位にメチル基が導入されるといづれも保持時間が増加した (Table-5)。その増加率はメチル基の導入位置と立体配位によって異なった値を示した。6-メチル基の保持係数はピーク a, c で β -メチル基 < α -メチル基の関係にあり, これは同じ J^4 -ステリンの C-3 位オキシ化合物⁶⁾ の 6-メチル基の挙動と同じであった。一方, ピーク b の保持係数は β -メチル基 = α -メチル基であった。これは 6 α および 6 β -メチル化合物から生成するピーク b が同一物質 (6-メチル- $J^{3,5}$ -コレスタジエン) であることによる。

2.4 ピーク a および b の分取と同定

J^4 -コレステノール (I) のピーク a および b を GLC によって繰り返し分別捕集した。装置は島津 GC-5 A 型 (TCD 検出器) を使用し, 次の操作条件で行った。充テン剤: 1.5% OV-17 on Gas Chrom Z 80~100 mesh カラム: 1.6 m $\times$ 8 mm i.d. ガラスカラム, カラム温度: 245°C, 試料気化室および検出器温度: 275°C, N_2 流速: 55 ml/min, ブリッジ電流: 60 mA。

試料の捕集は 20 cm $\times$ 1.5 mm i.d. ガラス管をキャリヤーガス出口に接続し, エチルアルコール中に導いて回収した。試料 I から回収したピーク a (I-a) は GLC で単一ピークを与え, ピーク b (I-b) は GLC で 80.5% の純度を示した。

Table-5 Retention factors due to the introduction of methyl group into the position of C-4 or C-6.

	Sterols compared	Peak No.	3%SE-30				1.5% OV-17			
			PS	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS	PS	3 β -OAc	3 β -TFA	3 β -TMS
4-Methyl group	II/I	a	1.29	1.28	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
		b	1.28	1.28	1.28	1.29	1.31	1.31	1.30	1.33
		c	—	—	—	1.28	—	—	—	1.24
6 α -Methyl group	III/I	a	1.22	1.22	1.21	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20
		b	1.24	1.25	1.25	1.25	1.27	1.26	1.25	1.26
		c	—	—	—	1.11	—	—	—	1.09
6 β -Methyl group	IV/I	a	1.11	1.11	1.12	1.12	1.07	1.07	1.07	1.07
		b	1.24	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25	1.25	1.25
		c	—	—	—	1.07	—	—	—	1.05

Fig.-1 UV spectra of unsaturated steroidal hydrocarbons (Ethanol sol.).

分取成分 I-a, I-b はいずれも紫外域での吸収を示した (Fig.-1)。I-a の吸収極大は 257.5 m μ , 267 m μ , 274 m μ で、これは同一環内に共役二重結合をもつ $\Delta^{2,4}$ -コレスタジエンの文献値¹⁵⁾ (267 m μ , 275 m μ) に一致した。また I-b は 228 m μ , 235.5 m μ , 243.5 m μ に吸収極大を示し、異環にまたがる共役二重結合をもつ標準 $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエンのそれに一致した。両分取成分の IR は水酸基の吸収を示さず、C-3 位第二級水酸基の脱離していることを示した。

2.5 GLC-MS によるピーク a, b, c の同定

装置は島津 LKB-9000 を使用し、次の操作条件で行った。充テン剤: 1.5%OV-17, Gas Chrom Z 80~100

Fig.-2 Mass spectra of I-a, II-a, III-a and IV-a.

mesh, カラム温度: 245°C, セパレーター温度: 280°C, イオン源温度: 310°C, イオン化電圧: 70 eV, He 流速: 30 ml/min. 試料は全て TMS 誘導体として測定した。そのスペクトルを Fig.-2, 3, 4 に示した。

2.5.1 ピーク a I-a の分子イオン (M^+) は m/e 368 に現れ、そのフラグメンテーションパターンは $\Delta^{2,4}$ -コレスタジエンのそれ⁷⁾ に一致した (Fig.-2)。II-a, III-a, IV-a (Fig.-2) の M^+ はいずれも m/e 382 に現れ、I-a に比べメチル基 1 個分 (14 マスユニット) 増加した C_{28} -ステロイドジエンに相当し、さらに M-90 (90 マスユニット: トリメチルシラノール), M-CH₃-90, M-側鎖-90 の各イオンが現れないことは I-a と同様、C-3 位 TMS 基の脱離している化合物であること

Fig.-3 Mass spectra of I-b, II-b and III-b.

を示している。II-a, III-a, IV-a の AB 環の開裂を含まないフラグメントイオンは I-a に比べ、14 マスユニット増加しているだけでフラグメンテーションパターンは I-a のそれに類似していた。以上の結果からピーク a はいずれも $\Delta^{2,4}$ -ジエンであることが同定された。

2.5.2 ピーク b I-b は C_{27} -ステロイドジエンの M^+ (m/e 368) を持ち、そのフラグメンテーションパターンは $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエンのそれ⁷⁾に一致した (Fig.-3)。II-b, III-b, IV-b は C_{28} -ステロイドジエンの M^+ (m/e 382) を持ち、そのフラグメンテーションパターンはいずれも 2.2 で合成した標準 $\Delta^{3,5}$ -ジエンのそれに一致した (Fig.-3)。したがってピーク b はいずれも $\Delta^{3,5}$ -ジエンで、III-b (Fig.-3) と IV-b は同一物質 (6-メチル- $\Delta^{3,5}$ -コレスタジエン) である。

2.5.3 ピーク c M^+ は I-c で m/e 458 に、II-c, III-c (Fig.-4), IV-c で m/e 472 に現れた。I-c, III-c, IV-c のスペクトルにはいずれも m/e 143 と m/e 142 に非常に強い一対のイオンが現れ、とくに前者イオンは基準ピークとなった。この一対のイオンは Δ^4 -3- β -トリメチルシロキシステリンの特徴であり、その生成

Fig.-4 Mass Spectrum of III-c (trimethylsilyl ether of 6- α -methyl- Δ^4 -cholesterol). Gaschromatograms of Δ^4 -cholesterol and its derivatives at C-3 observed with OV-17 phase.Fig.-5 Gaschromatograms of Δ^4 -cholesterol and its derivatives at C-3 observed with OV-17 phase.

は C-3 位 TMS 基を含む A 環の四つの炭素 (C-1~4) によるフラグメントイオンである¹⁶⁾。II-c では C-4 位にメチル基をもつためこの一対のイオンは 14 マスユニット高質量部の m/e 156 と m/e 157 に現れた。しかしながらこの一対のイオン強度は予想されたほど強くなく、II-c の基準ピークは $M-CH_3$ (m/e 457) であった。さらにピーク c (I~IV) がいずれも C-3 位に TMS 基を保有していることは M-90 とこれからさらにメチル基、側鎖 (113 マスユニット) の脱離したイオン [たとえば III-c の場合 $M-90$ (m/e 382), $M-CH_3-90$ (m/e 367), M -側鎖-90 (m/e 269), Fig.-4 参照] が現れることから明らかである。以上の結果からピーク c はいずれも未分解物 (TMS 誘導体) であることが確認された。

3 考 察

ステロイドの GLC 内での構造変化は官能基の脱離を伴う分解反応と官能基の転位反応とに分類され²⁾、前者の場合期待される保持時間よりも異常に早いピークが現れるのに対し、後者の場合その逆になるのが一般的である。測定した全ての Δ^4 -ステノールがいずれも保持時間の異常に小さな 2 本のピーク a, b を与えたことから、3 位官能基の脱離分解を起こしているものと推測された。さらにこの脱離は試料気化室内で定量的に、しかも瞬時に起こっていることがシャープな対称形ピークから予想された (Fig.-5)。

各ピークは分取物と標準試料との比較, それらの GLC, UV, IR, GLC-MS 特性から同定した。その結果, C-4 位あるいは C-6 位メチル基をもつ 4^4 -ステノール (II, III, IV) も 4^4 -コレステノール (I) の分解物と同様^{5), 7)}, それぞれ対応する不飽和炭化水素, $4^{2,4}$ -ジエン (ピーク a) と $4^{3,5}$ -ジエン (ピーク b) であることが確認された。したがって 4^3 - 3β -オール型ステノールのスルホン酸塩誘導体⁷⁾と異なり, 4^4 -結合に近接した位置の C-4 位および位 C-6 メチル基はこの種の脱離反応に影響を与えないことがわかった。C-3 位ヒドロキシル基をエステル誘導体, エーテル誘導体として測定した結果も遊離アルコールと同じピーク a とピーク b を与えたしかしながら, ピーク a, b の生成比は Fig.-5 に示したとおり, 3 位官能基によって影響された。すなわち, ヒドロキシル化合物, OAc 誘導体, TFA 誘導体の順にピーク b の割合が増加した。これと類似の挙動は Van den Heuvel ら⁴⁾が 4-メチル- 4^4 -コレステノール (II) とそのメタンスルホン酸塩誘導体でも認め, 後者は前者に比べ, ピーク b が数倍大きいことを述べている。TMS 誘導体を除いて, いずれも炭化水素 (ピーク a, b) への分解はほぼ 100% 進行し, 他のピークは認められなかった。TMS 誘導体はピーク a, b に加えて未分解物ピーク (ピーク c) も与え, とくに他の誘導体に比べて熱安定性にすぐれていることがわかった。ピーク c の強度は GLC 条件で変化し, カ酷の条件ほど減少した (Fig.-5)。また 4^4 -結合をもつ化合物でも C-3 位がオキシ基では, このような脱離反応を起こさない⁶⁾。

以上の諸特性から, 4^4 -ステノール およびその誘導体の GLC 内分解は活性アリル型構造に基因していることが明らかである。

4^3 - 3β オール型のようなホモアリルアルコールのトシレート誘導体¹⁷⁾やこれよりもさらに活性の大きな 4^4 - 3β オール型のアリルアルコールやその誘導体¹⁷⁾は溶媒中でカルボニウムイオン中間体を経由 (1 および 2 式参照) する加溶媒分解を起こし, 不飽和炭化水素などを生成することが知られている。また, Van den Heuvel ら⁴⁾は前者と同じホモアリルアルコールのスルホン酸塩誘導体の GLC 内での分解が溶媒中での加溶媒分解と同様, 1 式によると報告している。従って, 4^4 -ステノールやその誘導体の GLC 内での分解も溶媒中での加溶媒分解と同様, 式 2 によると考えることもできる。

一般に化合物 RX の加溶媒分解においては生成するカルボニウムイオン (R^+) が自由であればオレフィン生

成比は R^+ の構造のみによって決まり, 脱離基 (X) の影響を受けない¹⁸⁾。しかしながら, 前述したように 4^4 -ステノールの場合 3 位官能基 (X) の種類によって不飽和炭化水素の生成比に影響を受けた。これと類似した挙動は 4^4 -コレステノールの塩化物とアミノ基誘導体の通常の加溶媒分解¹⁹⁾に見られ, いずれも式 2 に示したカルボニウムイオン中間体を経由するが, 前者では $4^{3,5}$ -コレスタジエンを後者では $4^{2,4}$ -コレスタジエンを生成するという報告がある。また測定したすべての 4^4 -ステノールで C-4 位あるいは C-6 位メチル基の導入は不飽和炭化水素の生成比にほとんど影響を与えなかった。

本研究の一部は昭和 42 年 10 月, 油化学研究発表会 (名古屋) で, また一部は昭和 46 年 10 月, 油化学研究発表会 (名古屋) で講演した。

(昭和 48 年 9 月 28 日受理)

文 献

- 1) W.J.A. Van den Heuvel, E.C. Hovning, *Biochem. Biophys. Research Comm.*, **3**, 356 (1960); B.A. Knights, G.H. Thomas, *Anal. Chem.*, **34**, 1046 (1962); K. Tsuda, N. Ikekawa, Y. Sato, S. Tanaka, H. Hasegawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **10**, 332 (1962)
- 2) S.R. Lipsky, R.A. Landowne, *Anal. Chem.*, **33**, 818 (1961)
- 3) C.J.W. Böttcher, J.W.A. Meijer, *J. Chromatog.*, **6**, 535 (1961)
- 4) W.J.A. Van den Heuvel *et al.*, *J. Chromatog.*, **19**, 22 (1965); *ibid.*, **26**, 396 (1967); *ibid.*, **43**, 215 (1969)
- 5) 田村, 西上, 松田, 松本, 昭和 42 年度油化学研究発表会 (1967)
- 6) 田村, 飯田, 山本, 松本, 油化学 **22**, 242 (1973); 飯田 田村, 西上, 松本, 油化学, **22**, 363 (1973)
- 7) R.A. Okerholm, P.I. Brecher, H.H. Wotig, *Steroids.*, **11**, 435 (1968)
- 8) H. McKennis Jr., G.W. Gaffney, *J. Biol. Chem.*, **175**, 217 (1948)
- 9) R.M. Moriarty, R.M. Sousa, *J. Org. Chem.*, **28**, 3072 (1963)
- 10) D.J. Collins, J.J. Hobbs, S. Sternhall, *Aust. J. Chem.*, **16**, 1030 (1963)
- 11) L.F. Fieser, J. Rigaudy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4660 (1951)
- 12) H.E. Stavely, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **1**, 567 (1937); *ibid.*, **1**, 575 (1937)
- 13) R.H. Cox, E.Y. Spencer, *Can. J. Chem.*, **29**, 398 (1951)
- 14) J.W. Blunt, M.P. Hartshorn, D.N. Kirk, *Tetrahedron.*, **21**, 559 (1965)
- 15) E.L. Skau, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **3**, 166 (1938)
- 16) C.J.W. Brooks, E.C. Horning, J.S. Young, *Lipids.*, **3**, 391 (1968)
- 17) D.N. Kirk "Steroid Reaction Mechanism", (1968), Elsevier Publishing
- 18) 守谷 "加溶媒置換反応", p. 53 (1966) 東京化学同人
- 19) C.W. Shoppee *et al.*, *Tetrahedron*, Suppl. 7, **1966**, 315