オレフィンメタセシス (第 4 報)

オレイン酸メチルのメタセシス

市川和昭・福住一雄

名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)

Olefin Metathesis. IV.
Metathesis of Methyl OleateKazuaki ICHIKAWA and Kazuo FUKUZUMI
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya)

The metathesis of methyl oleate with the WCl_6 -cocatalyst system was investigated. Tetra-*n*-butylstannane, tetraethylstannane and triethylaluminum were effective as cocatalysts. The optimum reaction condition was considerably different from that for the metathesis of internal alkene having no functional group. The addition of methyl oleate or methyl stearate depressed the various side reactions in the metathesis of alkenes having no functional group. These facts indicate that in spite of the high reaction temperature, the relatively high selectivity is obtained in the metathesis of methyl oleate owing to the existence of its ester group. Cross metathesis of methyl oleate and 1-decene was examined.

1 結 言

官能基を有するオレフィンのメタセシスは, Boelhouwer らによって初めて行われ, WCl_6 - Me_4Sn 系触媒を用いての不飽和エステルの反応が報告された¹⁾. 最近 WCl_6 - Et_3B および $Mo(OEt)_2Cl_3$ - Et_3B が, 不飽和エステルのメタセシスに有効であることが報告された²⁾. 官能基を有するオレフィンのメタセシスに関する研究は上記の研究以外ほとんど見当たらず, またこれらの研究では, いずれも反応に対する詳細な検討はなされていない。

本報では, 官能基を含まない内部オレフィンのメタセシスに有効であるいろいろな六塩化タングステン-助触媒二元触媒を用いてオレイン酸メチルのメタセシスを行い, この反応に有効な助触媒の検索, 反応条件およびエステル基のメタセシス反応に及ぼす効果について詳細に検討した結果を報告する。

2 結果と考察

2.1 助触媒の検索

オレイン酸メチルのメタセシスでは炭素間二重結合が開裂して, つぎのような反応が起こる。

本報では, この反応の収率及び選択率は次の式で示すこととする。

$$\begin{aligned} \text{収 率 (mol\%)} &= 100 \times (9\text{-オクタデセン} \times 2) / \\ &\quad \text{反応に用いたオレイン酸メチル} \\ \text{選択率 (mol\%)} &= 100 \times (9\text{-オクタデセン} \times 2) / \\ &\quad \text{消費したオレイン酸メチル} \end{aligned}$$

Table-1 に主触媒として WCl_6 を用いた場合の各触媒系の反応性を示した。

Et_4Sn , Bu_4Sn ³⁾ 及び Et_3Al ³⁾ がこの反応の助触媒として有効であった。このうち Bu_4Sn は取り扱いが容易で Me_4Sn より毒性が低い点ですぐれている。 Et_3Al を用いた場合, 一部がエステルと反応するために触媒活性, 選択性ともに Et_4Sn 及び Bu_4Sn を用いた場合に比べて劣った。2-ヘプテンのメタセシスに有効であった Ph_4Sn ⁴⁾, Ph_4Pb 及び Ph_3Bi は, この条件でほとんど活性な触媒を形成しなかった。多量のエステルの存在下においてこれらの金属アリアルを用いた場合には, 触媒形成段階 (1) WCl_6 の塩素の, 助触媒のフェニル基による置換, (2) フェニル化タングステン (VI) 中間体からのフェニル基の還元的脱離の両段階あるいはいずれか一方が, エステル基の WCl_6 あるいはフェニル化タングステン (VI) 中間体への配位による取り囲みによって, 金属アルキル

Table-1 Reactivities of WCl_6 -cocatalyst systems for metathesis of methyl oleate^{a)}.

Cocatalyst (M)	M/W ratio	Yield (mol %)	Selectivity (mol %)
Sn Et_4 Sn	2	39	81
	4	29	74
Bu ₄ Sn	2	40	68
	4	40	66
Bu ₃ SnCl	2	3	24
Bu ₂ SnCl ₂	2	0	—
Ph ₄ Sn	2	1	17
Al Et_3 Al	4	2	33
	2	18	54
Zn Et_2 Zn	4	17	41
	2	2	23
Pb Ph ₃ Pb	4	1	3
	2	3	25
Bi Ph ₃ Bi	4	2	33
	1	1	14
	2	0	—

a) The mixture of methyl oleate (3×10^{-4} mol), WCl_6 (2×10^{-5} mol) and a cocatalyst was heated in chlorobenzene at 100°C for 3 hr. Total volume of the mixture was about 1 ml.

を用いた場合よりも一層強く阻害されるかもしれない⁴⁾。フェニル基とアルキル基では、これらのアニオンの WCl_6 への求核性及びタングステン-有機基結合の安定性が異なるであろう。多分ベンゼニドの求核性がアルキルアニオンのそれより弱いために、この条件下で WCl_6 を充分還元できないことが主な原因である。BuLi,⁵⁾ LiAlH₄,^{6),7)} 及び NaBH₄⁶⁾ を助触媒として用いた場合、ほとんどあるいはまったくメタセシス活性を示さなかった。これらの助触媒が容易にエステルと反応して消費され触媒形成に作用することができないためであろう。Et₂Zn もまたこの条件でほとんど不活性であった。一方、 $WOCl_4$ -Bu₄Sn⁸⁾ は活性を示した。

2.2 反応条件の検討

メタセシス反応条件は同一の触媒系を用いても、エステル基を有するオレフィンのメタセシスと官能基を含まないオレフィンのメタセシスでは相違することが考えられる。そこで WCl_6 -Bu₄Sn を用いてオレイン酸メチルのメタセシスを行いその反応条件について検討を試みた。2-ヘプテンの室温での反応においては (Bu₄Sn/ WCl_6) モル比の最適範囲は 1~2 で、比の増加とともに転化率が減少し、比が 5 では顕著な減少がおこることを認めた³⁾。しかしオレイン酸メチルのメタセシスでは、この比が 2~8 と著しく広い範囲で高収率を得た。特に比が 6 で収率、選択率ともに極大値を得た (Table-2)。このように触媒成分の組成による活性の変化が 2-ヘプテンのメタセシスの場合と著しく異なったのは、主にエステル基の効果および加熱による反応速度の増加に帰するように

Table-2 Effect of Bu₄Sn/ WCl_6 ratio^{a)}.

Bu ₄ Sn/ WCl_6 ratio	Yield (mol %)	Selectivity (mol %)
1	21	53
2	40	68
4	40	66
6	48	87
8	38	58
10	30	43

a) The mixture of methyl oleate (3×10^{-4} mol), WCl_6 (2×10^{-5} mol) and Bu₄Sn was heated in chlorobenzene at 100°C for 3 hr. Total volume of the mixture was about 1 ml.

Table-3 Effect of methyl oleate/ WCl_6 ratio^{a)}.

Methyl oleate/ WCl_6 ratio	Yield (mol %)	Selectivity (mol %)
15	44	72
30	42	78
60	6	88
90	4	100
120	0	—

a) The mixture of methyl oleate, WCl_6 (2×10^{-5} mol) and Bu₄Sn (4×10^{-5} mol) was heated in chlorobenzene at 100°C for 3 hr.

Table-4 Effect of temperature^{a)}.

Reaction temp., (°C)	Methyl oleate/ WCl_6 ratio			
	15		30	
	Yield	Selectivity	Yield	Selectivity
30	3	60	0	—
60	17	57	0	—
80	40	61	32	73
100	44	72	42	78
120	37	55	30	58

a) The mixture of methyl oleate, WCl_6 (2×10^{-5} mol) and Bu₄Sn (4×10^{-5} mol) was heated in chlorobenzene for 3 hr.

思われる。

次に(オレイン酸メチル/ WCl_6) モル比の収率及び選択率に及ぼす影響を調べて Table-3 に示した。オレイン酸メチルの添加量の増加とともに、収率は著しく減少し選択率は増加した。この条件で(オレイン酸メチル/ WCl_6) モル比の最適範囲は、30以下であった。2-ヘプテンの室温でのメタセシス反応の場合に(2-ヘプテン/ WCl_6) モル比の最適範囲が 50~200 であったことと比較して、オレイン酸メチルの場合には 100°C においてさえかなり低い比の値を示している。これはおそらく過剰のエステル基がその非共有電子対をもつ酸素で活性種に配位して二重結合部の配位を妨げメタセシス反応速度を遅延するために、反応のあまり進行していない時点で触媒が不活性化

してしまうためである。

反応温度の低下はメタセシス収率を著しく減少した (Table-4)。オレイン酸メチルの添加量が多い場合にはさらにこの減少が顕著であった。この結果もまた、加熱が反応を促進する因子であり、エステル基の存在が反応を遅延する因子であることを示している。100°C でもっとも良好な結果が得られ 120°C では収率、選択率ともに減少した。過度の加熱は副反応あるいは触媒の分解を誘発するかもしれない。

2.3 エステル基の副反応に及ぼす効果

オレフィンメタセシス反応は、室温での反応においてさえ、さまざまな副反応をともしなう。しかしながら、オレイン酸メチルのメタセシス反応が高温での反応であるにもかかわらず、比較的よい選択性が得られた理由として分子中のエステル基の効果を考えることができる。

2-ヘプテンのメタセシス反応をベンゼン中で行くと、フリーデルクラフツ反応が条件によってはかなり併発しヘプチルベンゼンを生じた。Table-5 に示すようにオレイン酸メチル、ステアリン酸メチル及び酢酸 *n*-プロピルをそれぞれ WCl_6 に対して当モル量添加すると、フリーデルクラフツ反応をほとんど抑制して高い選択率でメタセシス反応が進行した。しかし WCl_6 に対して 2 倍モル量添加すると、いずれの場合もメタセシス反応を著しく阻害した。この結果は、これらのエステルがフリーデルクラフツ反応を抑制したのち過剰であると、さらにメタセシスを阻害すること及びエステルの炭素鎖の長さに

Table-5 Effect of fatty acid esters on 2-heptene metathesis in benzene at room temperature^{a)}.

Additive	Additive/ WCl_6 ratio			
	0	1	2	3
Methyl oleate Yield ^{b)}	2	38	0	0
F.C. ^{c)}	45	0	0	0
Selectivity ^{d)}	2	66	—	—
Methyl stearate Yield	2	27	9	0
F.C.	45	0	0	0
Selectivity	2	62	27	—
<i>n</i> -Propyl acetate Yield	2	45	6	0
F.C.	45	0	0	0
Selectivity	2	91	0	—

a) The reaction of 2-heptene (1.4×10^{-3} mol, 0.78 mol/l) with WCl_6 (6.9×10^{-3} mol, 0.038 mol/l), Bu_4Sn (6.9×10^{-3} mol, 0.038 mol/l) and an additive was carried out in benzene at room temperature for 3 hr.

b) Yield (mol %) = $100 \times (2\text{-butene} + 5\text{-decene})/2\text{-heptene}$ used.

c) F.C. (mol %) = $100 \times (\text{heptyl benzene})/2\text{-heptene}$ used.

d) Selectivity (mol %) = $100 \times (2\text{-butene} + 5\text{-decene})/2\text{-heptene}$ consumed.

Table-6 Effect of fatty acid esters on 1-octene metathesis^{a)}.

Additive	Yield ^{b)} (mol %)	Selectivity ^{c)} (mol %)
Methyl oleate	36	78
Methyl stearate	41	90
<i>n</i> -Propyl acetate ^{d)}	42	89
None	4	4

a) The mixture of 1-octene (1.5×10^{-3} mol), WCl_6 (2×10^{-3} mol), Bu_4Sn (4×10^{-3} mol) and an additive (8×10^{-3} mol) was heated in trichloroethylene at 100°C for 3 hr.

b) Yield (mol %) = $100 \times (7\text{-tetradecene} \times 2)/1\text{-octene}$ used.

c) Selectivity (mol %) = $100 \times (7\text{-tetradecene} \times 2)/1\text{-octene}$ consumed.

d) The effects of alkyl acetates on 1-alkene metathesis have been reported in our previous paper⁹⁾.

関係なく反応に対して類似した阻害力をもつことを示している。80°C の反応においても酢酸 *n*-プロピルの添加は、フリーデルクラフツ反応を抑制しメタセシス反応が高選択率で進行した。

著者らは前報⁹⁾において酢酸アルキルエステル及びいくつかの添加物が $\text{WCl}_6\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒による 1-アルケンのメタセシスに有効であることを報告した。オレイン酸メチルおよびステアリン酸メチルも同様に、類似の効果を示すと考え Table-6 の結果を得た。これらの脂肪酸エステルは、二重結合移動および重合を抑制してメタセシス収率ならびに選択率を著しく上昇した。ベンゼン中、100°C の反応においては、フリーデルクラフツ反応をも抑制して同様の結果を得た。

これらの結果はオレイン酸メチルのメタセシス反応が高温での反応にもかかわらず比較的高い選択性を示すのは、分子中のエステル基の効果に由来することを示している。

IR は、オレイン酸メチルがそのカルボニル基で、触媒成分に配位することを示唆した (Fig-1)。すなわち

Fig.-1 Infrared spectra of methyl oleate.

オレイン酸メチルを WCl_6 あるいは $\text{WCl}_6\text{-Bu}_4\text{Sn}$ に添加すると、 1735 cm^{-1} のカルボニルの伸縮振動による吸収が減少し新たに低波数領域に吸収が現れた。酢酸 *n*-プロピルの場合も類似のシフトが起こった。

オレフィンメタセシスの反応機構は、現在金属カルベンから金属を含むシクロブタン中間体を経て進行する機構¹⁰⁾に固まりつつあるが、いまだ論争的であり、明確でない。ゆえに、エステル基がさまざまな副反応を抑制しメタセシスを高選択率で進行させる興味ある事実の反応機構はよく理解されない。副反応が抑制されるのは、副反応をひきおこすカチオニックな触媒種がエステル基の配位によってメタセシス活性種よりさらに強く被毒されるためであるかもしれない。

2.4 オレイン酸メチルと 1-デセンとのクロスメタセシス

ω 位に二重結合を有するエステルの合成は困難である。しかしながら **Table-7** に示すようにオレイン酸メチルと 1-デセンのクロスメタセシスにより 9-デセン酸メチルが直接的に容易に生成した。

生じた 9-デセン酸メチルの二重結合移動は、おそらく存在するエステル基の作用によって抑制されていると思われる。すなわち移動が起これば、逐次メタセシスの進行によって上式の成分以外の生成物が生ずるが、GLC 分析は他の成分がほとんど存在しないことを示した。

Table-7 Cross metathesis of methyl oleate with 1-decene^{a)}.

Reactant (10^3 mol)		Distribution of reaction mixture (10^3 mol) ^{b)}			
Methyl oleate	1-Decene	Methyl 9-decenoate	9-Octadecene	Methyl oleate	1-Decene
34	73	8	20	16	38
34	109	9	25	8	37
34	145	10	28	6	57
34	182	11	49	11	72
68	73	9	25	16	22
136	73	16	42	56	29
204	73	17	37	125	29
272	73	14	34	195	31

- a) The mixture of methyl oleate, 1-decene, WCl_6 (4×10^{-5} mol) and Bu_4Sn (4×10^{-5} mol) was heated in trichloroethylene at 100°C for 3 hr.
b) Dimethyl 9-octadecenedioate was produced, but not determined.

1-デセンに対して 2~3 倍モル量のオレイン酸メチルを反応した場合に 9-デセン酸メチルが最も多く生成した。オレイン酸メチルに対して 1-デセンを 2 倍モル量 3 倍モル量と順次増加しても 9-デセン酸メチルの生成量の増加はきわめてわずかで、9-オクタデセンの生成量がかなり増加した。これらの結果は、1-デセンの活性種への配位力がオレイン酸メチルの二重結合のそれより強いことあるいはデセン同志の反応性が大きいことを示唆しているように思われる。

3 実 験

3.1 試 薬

オレイン酸メチルは、オレイン酸和光純薬工業一級品を尿素付加法により精取しエステル化したのち減圧蒸留したものを用いた。純度は GLC により 97% 以上であり *trans* 二重結合含有量は IR より 3% 以下であった。1-デセンは東京化成工業一級品をナトリウム線で脱水してから重亜硫酸ナトリウム上で蒸留精製した。 WCl_6 は半井薬品一級品を窒素化常圧で 200°C に加熱し生成する昇華物を除き残留物を実験に用いた。助触媒は市販品をそのまま用いた。溶剤は塩化カルシウム（無水）で脱水し蒸留して精製した。

3.2 生成物の分離と分析

オレイン酸メチル (15 mmol), WCl_6 (0.5 mmol) 及び Bu_4Sn (0.75 mmol) を溶媒なしで脱気封管中にて 100°C , 6 hr 反応したのち文献に従って生成物の分離を行った¹⁾。

冷却分別結晶によって得られた生成物は次の分析結果から 9-オクタデセン二酸ジメチルエステルであることを確認した。mp $29\sim 30^\circ\text{C}$ (文献値¹⁾, mp 32°C), MS *m/e* 340, 元素分析 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$, NMR (TMS 基準 0ppm) 5.3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.6 ($-\text{OCH}_3$), 2.25 ($-\text{CH}_2-\text{COO}-$), 1.9 ($-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.25 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$), IR 1735 cm^{-1} (ν $\text{C}=\text{O}$) の著しく強い吸収。得られた不けん化物留分は、次の分析結果から 9-オクタデセンであることを確認した。MS *m/e* 252, 元素分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, NMR (TMS 基準 0ppm) 5.3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 1.9 ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$), 1.26 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$), 0.86 (CH_3-)。

3.3 反応及び定量

反応の一例を以下に示す。乾燥したガラス管にオレイン酸メチル (102 μl , 0.3 mmol), WCl_6 クロロベンゼン溶液 (0.02 mmol) 及び Bu_4Sn クロロベンゼン溶液 (0.04 mmol) を注射器でこの順に注入して加え液量をほぼ 1 ml とした。脱気封管し油浴中にて 100°C で 3 hr 加熱したのち、イソプロピルアルコールを注入して反応を停止した。生成物の同定および定量は島津 GC 4 APF 及び日本電子 JGC-1100 ガスクロマトグラフを用いて行った。10% SE 30 カラム (内径 3 mm, 長さ 1 m, 担

体 Chromosorb W 80~100 mesh) と 18% DEGS カラム (内径 3 mm, 長さ 2 m, 担体 Diasolid L) を使用した。GLC 分析の内部標準として *n*-ウンデカンを用いた。

終わりに、不飽和エステルメタセシスに関する実験上の注意と文献をお送り下さったアムステル大学の、Boelhouwer 教授ならびに Verkuijen 博士に感謝いたします。

昭和 51 年 4 月、日本化学会第 34 春季年会 (東京) にて発表。
(昭和 51 年 6 月 11 日受理)

文 献

- 1) P.B. van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.*, **1972**, 1221; *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **81**, 264 (1974); *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 389 (1974); E. Verkuijen, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.*, **1974**, 793
- 2) R. Nakamura, S. Fukuhara, S. Matsumoto, K. Komatsu, *Chem. Lett.*, **1976**, 253
- 3) 高木 徹, 市川和昭, 浜口哲夫, 福住一雄, 青山正博, *油化学*, **24**, 377 (1975)
- 4) 市川和昭, 高木 徹, 福住一雄, *油化学*, **25**, 136 (1976)
- 5) J.L. Wang, H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, **33**, 3794 (1968)
- 6) J. Chatt, R.J. Haines, G.J. Leigh, *Chem. Commun.*, **1972**, 1202
- 7) S.A. Matlin, P.G. Sammes, *Chem. Commun.*, **1974**, 173
- 8) J.L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970)
- 9) K. Ichikawa, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.*, **41**, 2633 (1976)
- 10) T.J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1592 (1975); J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 605 (1976); M.T. Mocella, M.A. Busch, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1283 (1976); C.P. Casey, H.E. Tuinstra, M.C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 608 (1976); R.H. Grubbs, P.L. Burk, D.D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3265 (1975)