流通法による脂肪酸誘導体の合成に関する研究(第6報)

サフラワー油脂肪酸メチルへのマレイン酸 ジエステルの付加反応

鈴木 修・山科 孝雄

工業技術院東京工業試験所(東京都渋谷区本町)

Studies on Synthesis of Fatty Acid Derivatives by Flow Method. VI.

Addition Reaction of Diester of Maleic Acid to Safflower Fatty Acid Methyl Esters

Osamu SUZUKI and Takao YAMASHINA

National Chemical Laboratory for Industry
(Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The catalytic addition reaction of diester of maleic acid to safflower fatty acid methyl esters by flow method was investigated. It was found that the addition of dimethyl maleate to safflower fatty acid methyl esters was easily carried out by continuously passing the mixed sample of the ester and dimethyl maleate at molar ratio of 1:1 over a high surface-area synthetic silica-alumina catalyst composed of 70% of SiO_2 and 29% of Al_2O_3 . From the analytical results by GLC, the addition products were known to be mainly consisted of two compounds (adduct I and II in **Fig.-2**) at produced ratio of ca. 1:1. And each adduct separated by column chromatography was analyzed to have a cyclohexene ring structure, respectively, by IR, NMR and MS spectral measurement. Then, adduct I was confirmed to be formed by the Diels-Alder addition of dimethyl maleate to conjugated octadecadienoate, and adduct II was also noticed to have a structure produced with the Diels-Alder addition of maleic anhydride to the octadecadienoate. The formation process of adduct II was further discussed.

1 結 言

著者らはサフラワー油脂肪酸あるいはそのメチルエステルへの無水マレイン酸の付加反応において、リン酸担持あるいは無担持の合成シリカ・アルミナをそれぞれ触媒層とする流通法による反応を行うことにより、収率良く付加物を生成することを認め、すでに報告した¹⁾。その付加反応では、無水マレイン酸をサフラワー油の主脂肪酸であるオクタデカジエン酸に付加し、オクタデセン酸にはほとんど付加しないことを認めた。さらに、付加生成物の分離を行い構造の解析を試みた結果、その主生成付加物は脂肪酸への無水マレイン酸の 1:1 付加物であり、シクロヘキセン環構造を有することを認めた。従って、その付加反応はリノール酸が異性化して生成した共役オクタデカジエン酸への無水マレイン酸の Diels-

Alder 反応が主として生起していることを明らかにした。合成シリカ・アルミナを触媒層とする流通法における無水マレイン酸の脂肪酸への付加反応が主として Diels-Alder 反応であるとすれば、*trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルに対する Diels-Alder 付加反応速度が無水マレイン酸より極めて小さい(速度定数約 1/3000)ことが認められた^{2),3)}マレイン酸ジメチルでは、同じ触媒を用いての流通法による反応で脂肪酸への付加が進行するか興味があり、また進行する場合においては幾分付加反応の機構が異なることが考えられた。従って、本研究では引き続きサフラワー油脂肪酸メチルへのマレイン酸ジエステルの付加反応を、合成シリカ・アルミナを触媒層とする流通法により試み、付加反応ならびに付加生成物について検討を加えた結果、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

試料のサフラワー油脂肪酸メチルの調製方法、触媒（合成シリカ・アルミナ）の調製方法、付加反応の方法、単量体の組成分析、付加物及び二量体の定量方法、IR, ^1H 及び ^{13}C -NMR, GC-MS スペクトルの測定方法はいずれも前報^{1), 4), 5), 6)} に準じた。なお、実験に用いたサフラワー油脂肪酸メチルの GLC 分析による脂肪酸組成はパルミチン酸 8.6%, ステアリン酸 2.3%, オレイン酸 15.5%, リノール酸 71.8%, リノレン酸 1.8% であった。また、マレイン酸ジメチル及びジエチルエステルはいずれも市販の特級試薬（東京化成工業 KK 製）をそのまま用いた。

3 結果と考察

3.1 サフラワー油脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの付加反応

サフラワー油脂肪酸メチルの重合ならびに無水マレイン酸の付加反応に対して良好な触媒活性を有することを認めた^{1), 4)} 合成シリカ・アルミナ（組成 SiO_2 70%, Al_2O_3 29%, Fe_2O_3 0.7%, MgO , CaO いずれも 0.1%, 表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、粒度 24~42 mesh、日化精工 KK 製、以下 SAH と略記）を触媒層として流通法によるサフラワー油脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの付加反応を試みた。サフラワー油脂肪酸メチルとマレイン酸ジメチルの等モル混合試料について、SAH を触媒層として、反応温度を変えて付加反応を試みた結果を Fig.-1 に示す。なお、マレイン酸ジメチル・ジエチル共に室温で液状であるため、試料の脂肪酸メチルとの混合にさいして、無水マレイン酸と脂肪酸との混合試料の調製とは異なり、溶媒のアセトンは加えていない。

Fig.-1 The temperature influence of addition reaction of dimethyl maleate to safflower fatty acid methyl esters by passing the mixed sample of the esters and dimethyl maleate at molar ratio of 1:1 over the high surface-area synthetic silica-alumina catalyst (SAH).

Fig.-1 でまず SAH を触媒層とした流通法による反応においてマレイン酸ジメチルも無水マレイン酸と同様にサフラワー油脂肪酸メチルへの付加が行われることが明らかになった。すなわち、サフラワー油脂肪酸メチルの主脂肪酸であるオクタデカジエン酸メチルが反応温度の上昇に伴って消費され、同時に付加物が生成されていることがわかる。しかし、無水マレイン酸の付加反応の場合には、混合試料に溶媒が入っているのかかわらず、反応温度 150°C で 50% 近く、最高で 60% を越える付加の生成が認められたのに対して、マレイン酸ジメチルの場合には付加物の生成量は反応温度 190°C で最高に達して 41% にとどまり、反応温度の低い段階ではさらに生成量は少なくなっている。この反応系では、付加物の生成量の少ない反応温度の低い段階で、脂肪酸二量体の生成量が比較的多く認められたことが特徴的である。オクタデセン酸メチルはこの反応系においても無水マレイン酸の付加反応の場合と同様に反応温度が変わっては組成比はほとんど変化せず、反応に関与していないものと考えられた。

ここで、反応温度 190°C における流通反応後の組成物について昇温 GLC 分析を行ったクロマトグラムを Fig.-2 に例示する。

Fig.-2 Analysis of addition products of dimethyl maleate to safflower fatty acid methyl esters at 190°C by temperature programming GLC.

Fig.-2 において、反応後回収された脂肪酸メチル及び反応により生成した付加物ならびに二量体の生成の様子が良くわかる。Fig.-2 で注目すべきことは付加物フラクションが保持時間の異なる主要な 2 本のピークに分離されていることである。このことはピークの面積比から考えて、付加物がほぼ 4:5 の割合で存在する主要な 2 つの化合物で構成されていることを示している。

この主たる 2 つの付加生成物の構造については後にその検討結果を詳細に記すが、結論だけを言えば、両付加物ともオクタデカジエン酸メチルに対するマレイン酸ジメチルの Diels-Alder 反応による付加生成物であり、保持時間の長い方の化合物は付加したマレイン酸ジメチルの 2 個のカルボメトキシル基から脱メトキシルにより生成したと考えられる酸無水物型構造になっており、結果

として無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物と同じ構造を有する化合物であることが明らかになった。すでに前報¹⁾でサフラワー油脂脂肪酸メチルへの無水マレイン酸付加物の GLC 分析を行っているが、その保持時間は後者の化合物と一致しており、前記事実を裏づけている。

Fig.-1 には全付加物の生成量と共に、酸無水物型付加物の生成量も同時に示してある。酸無水物型付加物の全付加物に占める割合は反応温度が上昇するに従って増加していることが認められた。

次に、**Fig.-1** の結果で、付加物の生成量が最高であった反応温度 190°C における SAH を触媒層としてのサフラワー油脂脂肪酸メチルとマレイン酸ジメチルの等モル混合試料について連続流通実験を行った結果を **Fig.-3** に示した。

Fig.-3 Continuous addition reaction of dimethyl maleate to safflower fatty acid methyl esters at 190°C by using SAH.

Fig.-3 ではオクタデカジエン酸メチルが消費され、マレイン酸ジメチル付加物が連続的に生成されている様子を知ることができる。200 ml の混合試料を流通した段階でも触媒の SAH はその活性を持続しており、サフラワー油脂脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの付加反応に対しても SAH が安定な触媒であることを認めた。**Fig.-3** においても酸無水物型付加物の生成量を求めているが、付加物の約 2/3 が酸無水物型であり、やはり連続的に生成されることがわかる。

3.2 サフラワー油脂脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの付加反応

サフラワー油脂脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの SAH を触媒層とした流通法での付加反応により付加物がかなり生成し、しかも付加生成物中に酸無水物型の付加物が 5 割以上存在することが明らかになったので、さらにメタノールよりも大きなエタノールのエステルの場合における付加反応の進行状況ならびに酸無水物型付加物の生成割合を知るため、ジメチルエステルと同条件でのマレイン酸ジエチルのサフラワー油脂脂肪酸への付加反応を試みた。

サフラワー油脂脂肪酸メチルとマレイン酸ジエチルの等モル混合試料を SAH を触媒層とした流通法による付加反応を反応温度を変えて試みた結果を **Fig.-4** に示した。

Fig.-4 The temperature influence of addition reaction of diethyl maleate to safflower fatty acid methyl esters by passing the mixed sample of the esters and diethyl maleate at molar ratio of 1:1 over SAH.

Fig.-4 はマレイン酸ジエチルにおいてもサフラワー油脂脂肪酸メチルへの付加反応が進行し、付加物を生成することを示している。付加反応の進行は **Fig.-1** のジメチルエステルの付加反応の場合と比べるとかなり遅く、付加物の生成量も反応温度 230°C において最大になっている。付加物生成量もジメチルエステルの場合よりも最大値においても幾分低い値 (36.6%) しか得られなかった。ジエチルエステルにおいても酸無水物型の付加物の生成は認められ、その生成割合はジメチルエステルの付加反応の場合とほとんど変わらなかった。

3.3 サフラワー油脂脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチル付加物の分離と構造の検討

サフラワー油脂脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチル付加物は以下の方法により分離精製した。**Fig.-3** で示した連続反応の流出液を 1 mmHg の減圧下で 190°C 以下において未反応のマレイン酸ジメチル及び脂肪酸メチルを蒸留除去した後、190 から 240°C までの間に付加物フラクションを留出させた。減圧蒸留で得た付加物付加物フラクションは、さらにシリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィーを行い、先に付加物の GLC 分析において保持時間の異なる 2 種類の主生成物の存在を確認しているので、そのおのおのの化合物について分離精製を試みた。すなわち、付加物フラクション 15 g をシリカゲル (ワコーゲル C-100) 150 g に吸着させ、リグロインを展開溶剤として、未反応の脂肪酸メチルを溶出させた後、ベンゼン及びエーテルを展開溶剤としてそれぞれの溶出フラクションを得た。ベンゼンを展開溶剤とした溶出フラクションには GLC 分析における保持時間

の長い付加物（以後付加物Ⅱと称す）が純度よく分離されていることを GLC 分析の結果確認した。一方、エーテルを展開溶剤とした溶出フラクションには GLC 分析における保持時間の短い付加物（以後付加物Ⅰと称す）が主として分離されていたが、一部付加物Ⅱが含まれていたため、再びシリカゲルを吸着剤とし、ベンゼン及びエーテルを展開溶剤とするカラムクロマトグラフィーを行い、エーテルを展開溶剤とするフラクションに付加物を比較の純度よく得ることができた。

付加物Ⅰ及びⅡはそれぞれ単離できたが、この両付加物とも Fig.-1 の結果から考えて、サフラワー油脂肪酸メチルの主脂肪酸エステルであるリノール酸メチルを原料として、それにマレイン酸ジメチルが付加した付加生成物であることは明らかである。従って、その観点に立って、付加物Ⅰ及びⅡそれぞれについて IR, NMR 及び MS スペクトルの測定を行い構造について検討を加えた。

付加物Ⅰ及びⅡの MS スペクトルを Fig.-5 に ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.-6 にそれぞれ並べて示した。

付加物Ⅰの MS スペクトル Fig.-5 (a) は分子イオ

Fig.-5 MS spectra of adduct I (a) and adduct II (b) of dimethyl maleate to methyl octadecadienoate.

Fig.-6 ^{13}C -NMR spectra of adduct I (a) and adduct II (b) of dimethyl maleate to methyl octadecadienoate.

ンピークが m/e 438 に存在することを示しており、付加物がリノール酸メチルとマレイン酸ジメチルの 1:1 付加物であることを明示していた。スペクトルのパターンは筆者らがすでに得た *trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルへのマレイン酸ジメチルの Diels-Alder 反応による付加物の MS スペクトルと極めて良く一致していることを認めた²⁾。従って、付加物Ⅰはオクタデカジエン酸メチルの Diels-Alder 付加反応生成物であり、シクロヘキセン環構造を有する Fig.-6 (a) に図示した平面構造の化合物であるものと推定された。

Fig.-6 (a) には付加物Ⅰの ^{13}C -NMR が示されているが、付加物Ⅰが図の構造を有する化合物であることの確認のできるものである。試料濃度が低かったことと積算回数が少なかったためかならずしも良いスペクトルとはいえないが、たとえばメトキシ炭素のシグナルが $\delta = 51.6$ と 51.3 ppm に 2:1 の割合で炭素 3 個分のピークとして存在しており、幾分化学環境の異なるメトキシル基が 2:1 の割合で存在していることが示されている。また、図に示した構造の化合物として各骨格炭素へのシグナルの帰属は可能であり、付加物Ⅰの構造が裏づけら

れた。なお、同じ平面構造を有するオクタデカジエン酸への無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物のメチルエステル化物の ^{13}C -NMR スペクトルをすでに得ているが¹⁾、そのスペクトルパターンと Fig.-6 (a) のパターンとは幾分異なっていることが認められた。これは、無水マレイン酸付加物のメチルエステル化物では立体配座が均一であるのに対して、付加物Ⅰは同じ平面構造で表されるが、立体配座の異なる異性体の混合物であるためと考えられた。すなわち、マレイン酸ジメチルはその付加反応にさいして SAH の触媒作用によりフマル酸ジメチルへの *cis-trans* 異性化が起こるため、(3・4 項参照) 結果としてマレイン酸ジメチル付加物とは立体配座の異なるフマル酸ジメチル付加物が生成されており、しかも、フマル酸ジメチル付加物は脱メトキシルによる酸無水物の付加物Ⅱにはならないので²⁾、付加物Ⅰ中における存在比は比較的高くなっているものと思われる。

付加物Ⅰについては、IR 及び PMR スペクトルがそれぞれすでに得られている *trans, trans*- 共役オクタデカジエン酸メチルへのマレイン酸ジメチル付加物のスペクトルと一致していることを確認しており、付加物Ⅰが Fig.-6 (a) に示したオクタデカジエン酸メチルへのマレイン酸ジメチルの Diels-Alder 付加物としての構造を有することはさらに確かめられた。

一方、付加物Ⅱは MS スペクトルが Fig.-5 (b) に示されているが、付加物Ⅰとは全く異なり、 m/e

392 に分子イオンピークが存在している。この値はオクタデカジエン酸メチルと無水マレイン酸の 1:1 付加物と同じであり、そのスペクトルパターンも前報¹⁾で報告したオクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加生成物のそれと全く一致していた。¹³C-NMR スペクトルは Fig.-6 (b) に示されているものであるが、このスペクトルは著者らが *trans*-9, *trans*-11-オクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物として得た化合物のスペクトルと完全に一致しており、すでに各シグナルの骨格炭素への帰属も明らかにされているものである⁸⁾。

さらに、付加物 II の IR 及び PMR スペクトルの測定結果においても、それぞれ酸無水物基を有することが認められ、両スペクトルともそのパターンはオクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸の Diels-Alder 付加物と完全に一致していることを見いだした。従って、付加物 II はマレイン酸ジメチルのオクタデカジエン酸メチルへの付加物ではあるが、Fig.-6 (b) に示した酸無水物型の構造を有する化合物であることは間違いないものと考えられる。

サフラワー油脂肪酸メチルへのマレイン酸ジメチルの付加反応において、SAH を触媒層に用いることによりかなりの割合でこのような酸無水物型の付加物の生成を認めたことは、SAH の触媒としての 1 つの特性と考えられるが、興味ある事実であった。

3.4 SAH を触媒層とするオクタデカジエン酸メチルへのマレイン酸ジエステルの付加反応についての考察

サフラワー油の主脂肪酸であるリノール酸メチルへのマレイン酸ジエステルの SAH を触媒層とする流通法による付加反応において、構造の異なる 2 種類の付加物が主として生成されることを前項で明らかにした。この 2 種類の付加物 I 及び II はいずれもシクロヘキセン環構造を有することが認められており、Diels-Alder 付加反応による生成物であることは確かである。さらに、付加物 II が酸無水物構造をしていることは、マレイン酸ジメチルが SAH の触媒作用により脱メトキシされることを示している。この事実は、付加反応と同時に脱メトキシが進行して酸無水物型付加物を生成するという、反応そのものとしても SAH の触媒作用としても興味深い。これまでの実験結果では、マレイン酸ジメチルからの脱メトキシによる酸無水物化が付加物の生成後に起きるのか、それともマレイン酸ジメチルが無水マレイン酸になった後、付加物を生成するのかといった点に関しては明らかにされていない。そこでマレイン酸ジメチルを単独で SAH を触媒層とする流通法での反応を試みた。その結果を Fig.-7 に示す。

Fig.-7 ではマレイン酸ジメチルが SAH の触媒作用

Fig.-7 Formation reaction of dimethyl fumarate and maleic anhydride from dimethyl maleate by using SAH.

により一部 *cis-trans* 異性化してフマル酸ジメチルに変わっており、フマル酸ジメチルの生成量は反応温度の上昇と共に増加していることが示されている。同時に脱メトキシによる無水マレイン酸が生成されることも明らかにした。無水マレイン酸の生成量は反応温度 250°C において 8% 程度であり、付加物の生成量の多い反応温度 190°C の段階ではさらに少ないことが認められる。すでに筆者らが得た *trans, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルへの Diels-Alder 付加速度の結果^{2),3)}から考えて、マレイン酸ジメチルよりも無水マレイン酸の方が共役オクタデカジエン酸メチルへの付加速度はかなり速いものと思われる。従って、マレイン酸ジメチルから触媒作用により生成した無水マレイン酸は選択的にオクタデカジエン酸に付加していくと推定された。このことはマレイン酸ジメチルのオクタデカジエン酸メチルへの付加反応において酸無水物型の付加物が生成される経路の一部を明らかにしたものと考ええる。しかし、マレイン酸ジメチルとサフラワー油脂肪酸メチルとの混合試料中でのマレイン酸ジメチルから無水マレイン酸になる反応は、マレイン酸ジメチル単独で反応している場合よりもその存在量が少ないことから考えてさらに起こりにくくなっているものと思われる。しかも、実際の付加反応においては酸無水物型付加物の生成量は 190°C で 27% に達している。これがすべてマレイン酸ジメチルから生成した無水マレイン酸が付加して生成したと考えるのは無理がある。むしろマレイン酸ジメチルがオクタデカジエン酸メチルに付加した後、脱メトキシが起きて酸無水物型付加物を生成する反応が主流をなしているものと考えられた。すなわちマレイン酸ジメチルがオクタデカジエン酸メチルに Diels-Alder 付加した後の構造は、筆者らの既報²⁾で考察したように、たとえば図の様な半いす型の構造をしているものと推定される。マレイン酸ジメチルは *cis* 型であるため、シクロヘキセン環に結合した 2 個のカルボメトキシ基は同方向にあり、カルボメトキシ

ル基が自由回転をした場合、ぶつかり合いなど相互作用を起こす機会は多く、しかも加熱下における SAH の触媒作用により脱メトキシルによる酸無水物型付加物になる可能性は強いことが考えられた。

以上の結果、サフラワー油の主脂肪酸であるリノール酸メチルへのマレイン酸ジメチルの SAH を触媒層とす

る流通法による付加反応は下式のような経路をとり付加物 I ならびに付加物 II を生成するものと推定された。

すなわちリノール酸メチルは SAH の触媒作用により共役化が進行し、生成した共役オクタデカジエン酸メチルへマレイン酸ジメチルが主として付加し、マレイン酸ジメチル付加体を生成する。このマレイン酸ジメチル付加体はさらに一部脱メトキシルによる酸無水物型の付加物が生成する。一方、SAH の触媒作用によりマレイン酸ジメチルも少量無水マレイン酸になり、この無水マレイン酸も共役オクタデカジエン酸メチルに付加して酸無水物型の付加物を生成している。なおマレイン酸ジエチルの場合も Fig.-4 の結果から考えて基本的には同じ経路を通して付加物が生成されているものと推定された。

本報文は昭和 52 年 11 月、第 16 回油化学討論会（大阪）で一部を講演した。
（昭和 53 年 3 月 27 日受理）

文 献

- 1) 鈴木 修, 山科孝雄, 油化学, **27**, 286 (1978)
- 2) 鈴木 修, 油化学, **20**, 492 (1971)
- 3) 水野正城, 鈴木 修, 日化, **1972**, 1207
- 4) 鈴木 修, 山科孝雄, 田辺恵三, 橋本哲太郎, 油化学, **27**, 76 (1978)
- 5) 鈴木 修, 油化学, **27**, 207 (1978)
- 6) 鈴木 修, 山科孝雄, 油化学, **27**, 354 (1978)
- 7) 鈴木 修, 未発表
- 8) 鈴木修, 油化学, **23**, 813 (1974)