報 文

ヨウ素の存在下におけるリノール酸メチルの加熱反応

オクタデセン酸メチルの生成に必要な水素源について

窪 田 安 彦

工業技術院化学技術研究所（茨城県筑波郡谷田部町東 1-1）

Thermal Reaction of Methyl Linoleate in the Presence of Iodine
on the Hydrogen Source Required for the Formation of
Methyl Octadecenoates

Yasuhiko KUBOTA

National Chemical Laboratory for Industry (Higashi 1-1,
Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki)

Methyl octadecenoates are formed by thermal reaction of methyl linoleate in the presence of iodine. For the purpose of clarification of hydrogen source required for the formation of octadecenoates, quantitative relationship of reaction products was studied by the methods of fractional distillation, mass spectral and GLC analyses, and of the measurement of UV spectra of the reaction products after hydrogenation.

The results showed that hydrogen iodide evolved by the action of iodine on Diels-Alder adduct type dimers makes an important role as hydrogen source for the formation of octadecenoates.

1 緒 言

ヨウ素の存在下でリノール酸メチルを加熱すると二重結合の位置を異にするオクタデセン酸メチル異性体の混合物が生成することを確認した¹⁾。また、オクタデセン酸メチルはリノール酸メチルの異性化によって生成した共役オクタデカジエン酸メチルにヨウ化水素が 1,2-付加することにより生成することを明らかにした^{2),3)}。今回はオクタデセン酸メチルの生成に必要な水素源を明らかにすることを目的として実験を行った結果を報告する。

2 実 験

2.1 リノール酸メチルの調製

サフラワー油脂肪酸メチルエステルから尿素付加分別法によって製取した。得られたものの組成はリノール酸メチル 89.3%, オレイン酸メチル 10.7% であった。

2.2 反 応

上記リノール酸メチル 20.0 g にヨウ素 0.400 g を加え、窒素気流下でかきまぜながら所定温度で 2 h 加熱した。得られた反応物は既報¹⁾に準じた処理をし反応生成物とした。

2.3 反応生成物の分別

反応生成物 10.0 g を Berger 型流下膜式分子蒸留器を使用し、1 mmHg の減圧下 180°C で蒸留し、留出区分（モノマー区分）と残留区分とに分別した。

2.4 組成分析

反応生成物及びモノマー区分の分析には固定相として 15% ポリエステル-クロモソルブ WAW を充てんした長さ 3 m のステンレスカラムを使用し、カラム温度 200°C で分析した。共役ジエンの分析は紫外スペクトル法⁴⁾によった。

残留区分のうちダイマー酸メチルの分析には固定相として 1% OV-1-セライト 545 を充てんした長さ 1 m のステンレスカラムを用い、15°C/min の昇温速度で 150~300°C に昇温させながら分析した。

組成計算は既知量のパルミチン酸メチルを測定試料に加えて測定したガスクロマトグラム上のパルミチン酸メチルのピーク面積（重量法）に対する各成分の割合にパルミチン酸メチルの添加量（g）を乗ずる方法によった。得られた結果はあらかじめ求めておいたパルミチン酸メチルに対する各成分の重量相対感度により補正した。

2.5 ベンゼン誘導体の定量

ベンゼン環の 200 m 領域における吸収スペクトルの

測定には Cary 17D 型分光光度計を使用した。なお、光路は窒素ガスで置換したのち測定を行った。

3 結 果

3.1 反応生成物の組成

反応生成物の組成は Table-1 とおりであった。な

Table-1 Composition of reaction products (wt %)

Exp. No.	Reaction temp.	Monoene	Conj. diene	Linoleate	Residue
1	160°C	35.8	39.3	3.0	21.9
2	180°C	43.4	25.9	3.5	27.2

お、出発物質としてリノール酸メチル中にはオレイン酸メチルが 10.7% 存在しているので、反応の結果生成したオクタデセン酸メチル上記の値はから 10.7% を引いた差となる。

残分 (residue) は 100 からオクタデセン酸メチル、共役オクタデカジエン酸メチル、及びリノール酸メチルの組成を引いた差であり、その成分はダイマー酸メチル、 ω -(*o*-アルキルフェニル) 脂肪酸メチルなどである。

3.2 反応生成物の分別結果

反応生成物 10 g をモノマー区分と残留区分に分別した結果は Table-2 とおりである。

Table-2 Fractionation of reaction products.

Exp. No.	Distillate (monomer)	Residual fraction (dimer, etc.)
1	7.5 g (7.9 g)	1.7 g (2.2 g)
2	6.6 g (7.3 g)	2.1 g (2.7 g)

括弧内の数値はガスクロマトグラフ分析の結果に基づく生成量である。なお、残留区分のうちのダイマー酸メチルの含有率は Exp. No. 1 は 55%, Exp. No. 2 は 46% であった。また、モノマー区分中には C_{18} の ω -(*o*-アルキルフェニル) 脂肪酸メチルが存在することを認めたがこん跡程度であった。

3.3 残留区分の質量スペクトル

残留区分の質量スペクトルを直接導入法によって測定する際にトータルイオンモニタが描いた蒸発曲線を Fig.-1 に示す。この蒸発曲線は再現性が良いことを認めた。これらの蒸発曲線からいずれも 3 種類の沸点の異なる成分が存在していることがわかる。

一例として Fig.-1a において 1 と示したところで測定した質量スペクトルを Fig.-2 に示す。

分子イオンの m/e は 580, 582, 584, 586, 及び 588 で、これらに相当する成分は形式的にはリノール酸メチル二量体 ($M^+ = 588$) 及び同二量体から水素が 4, 3, 2 及び 1 分子とれたものである。また、Fig.-2 においてシクロヘキセン誘導体に特徴的なフラグメントイオンが $m/e = 95, 109$ などに³⁾、シクロヘキサジエン誘導体に起

Fig.-1 Evaporation curve of residual fractions during measurement of mass spectra.

Fig.-2 Mass spectrum of dimer fraction obtained at point 1 in Fig.-1.

因するイオンが $m/e = 93, 107$ などに³⁾、ベンゼン誘導体に特徴的なイオンが $m/e = 91, 105$ などに^{6), 7)} 認められる。したがって二量体として Diels-Alder 反応により生成したもの及びその六員環が脱水素されてシクロヘキサジエン及びベンゼン環となったものが存在していることがわかる。なお、いわゆる直鎖二量体も存在すると思われるがその存在比については不明である。

Fig.-1 において 2 のところで測定した質量スペクトルは $m/e = 127$ に相当するフラグメントイオンが存在すること、また、 $m/e = 57$ のイオンの相対強度が大きい点で Fig.-2 に示したスペクトルと異なっていることを除けば Fig.-2 とほぼ同様である。おそらく二量体のヨウ化物であると考えられる³⁾。

Fig.-1 の 3 の部分の質量スペクトルからはこれといった情報は得られなかった。蒸発曲線から三量体であると推定される。

180°C における反応物の残留区分についても相当する部分の質量スペクトルを測定したが、二量体の M^+ として $m/e = 576$ 及び 578 のものが認められたほかはいずれの部分の質量スペクトルも 160°C の場合とほぼ同様であった。

3.4 ベンゼン誘導体含量とモノエン生成量との関係

既報²⁾に示した反応温度 160°C ヨウ素濃度 2.70% でリノール酸メチルを 10, 15, 30 min 反応させて得た生成物を水素添加したのち求めたベンゼン環による 203 nm における吸光係数とオクタデセン酸メチル生成量との関係を調べた (Table-3) なお, 吸光係数はカルボニル基による吸収を補正したものである。

Table-3 Comparison of extinction coefficient at 203 nm due to benzene derivatives with amount of octadecenoates formed.

Reaction time (min)	Amount of octadecenoates* % ($\times 10^{-4}$ mol/g)***	Extinction coefficient** g/l ($\times 10^{-4}$ mol/g)***
10	7.1 (2.4)	0.65 (0.9)
15	10.2 (3.4)	1.14 (1.5)
30	13.6 (4.6)	1.74 (2.4)

* Amount of octadecenoates in the reaction products obtained by the thermal reaction of methyl linoleate in the presence of 2.70% iodine at 160°C was determined by GLC.

** Extinction coefficients were obtained by the measurement of UV spectra after hydrogenation of above reaction products.

*** Figures in parentheses are mole numbers of octadecenoate and benzene derivative per gram of hydrogenated products. The latter were calculated on the basis of molar extinction coefficient of toluene 7,400⁹⁾.

Table-3 においてベンゼン誘導体のモル数の算出にあたってトルエンの分子吸光係数⁹⁾を使用した。

Diels-Alder 付加によるダイマー酸メチル及びその脱水素生成物の構造を M^+ の値に基づき模式的に示すとつぎのとおりである。なお, 側鎖の脱水素のされ方は一例

にすぎない。

紫外スペクトルによって定量したベンゼン誘導体成分としては ω -(*o*-アルキルフェニル) 脂肪酸メチル, III, IV 及び V である。リノール酸メチルを出発物質とするとこれらの化合物が 1 mol 生成する過程でそれぞれ 2, 2, 3, 及び 4 mol の水素を発生する。Table-1 に示したとおり, その生成過程で 2 mol の水素を発生する ω -(*o*-アルキルフェニル) 脂肪酸メチルまたは III だけが生成していると仮定してもオクタデセン酸メチルの生成に必要な水素はほぼまかなわれていることがわかる。実際には上述のとおりベンゼン誘導体のうちそれら 1 mol が生成する過程で 3 mol, 4 mol の水素を発生する IV 及び V, さらに紫外スペクトルでは観測されなかった II (1 mol 生成するに当たり 1 mol の水素を発生する) も生成している。かつ, ω -(*o*-アルキルフェニル) 脂肪酸メチルの生成量はわずかである。したがって, オクタデセン酸メチルの生成に要する水素はダイマー酸メチルの脱水素生成物が生成する過程で放出した水素であると考えられる。

なおオクタデセン酸メチルの生成に必要な水素はヨウ化水素の形で供給されていることは既に指摘したとおりである^{2), 3)}。

(昭和 55 年 9 月 29 日受理)

文 献

- 1) 窪田安彦, 橋本哲太郎, 油化学, **23**, 301 (1974)
- 2) 窪田安彦, 橋本哲太郎, 山口剛史, 油化学, **24**, 94 (1975)
- 3) 窪田安彦, 橋本哲太郎, 油化学, **25**, 393 (1976)
- 4) 日本油化学協会編, “基準油脂分析試験法” 朝倉書店 (1966) p. 180
- 5) R. Ivor Reed, “Mass Spectrometry of Organic Ions” edited by F.W. McLafferty, Academic Press, Inc., New York (1963) p. 637
- 6) H.M. Grubb, S. Meyerson, “Mass Spectrometry of Organic Ions” edited by F.W. McLafferty, Academic Press, Inc., New York (1963) p. 453
- 7) M.F. Ansell, G.F. Whitfield, *Organic Mass Spectrometry*, **3**, 1099 (1970)
- 8) R. Ryhage, *Anal. Chem.*, **34**, 2 (1962)
- 9) H.H. Jaffe, M. Orchin, “Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc. (1962) p. 257