報 文

(E, E)-9, 11-オクタデカジエン酸メチルへの無水マレイン酸付加物及びそのエポキシ化物の構造

グ ム・ネ リ*, 須 原 康 夫**

* 檀国大学校理工学化学科 (韓国ソウル市 140)

** 化学技術研究所 (〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1)

Structures of Maleic Anhydride Adduct to Methyl
(*E, E*)-9, 11-Octadecadienoate and Its Epoxide

Neri GEUM* and Yasuo SUHARA**

* Department of Chemistry, Dankook University (Seoul 140, KOREA)

** National Chemical Laboratory for Industry (Yatabe, Tsukuba, Ibaraki)

6-Hexyl-3-[7-(methoxycarbonyl)heptyl]-1-cyclohexene-4, 5-dicarboxylic anhydride (1) obtained by the addition of maleic anhydride to methyl (*E, E*)-9, 11-octadecadienoate was treated with *m*-chloro-*o*-perbenzoic acid in chloroform to give 4, 5-epoxy-6-hexyl-3-[7-(methoxycarbonyl)heptyl]-1, 2-cyclohexanedicarboxylic anhydride (2). The ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, EI-MS, and CI-MS spectroscopies of (1) and (2) indicated (1) and (2) to each have predominantly the half-chair conformation structure.

1 結 言

無水マレイン酸と (*E, E*)-9, 11-オクタデカジエン酸又はそのメチルエステルとの反応により Diels-Alder 付加物が生成することはよく知られている^{1)~5)}。しかしながらこの付加物の立体化学に関する研究はいまだ不十分である。

そこで本稿においては上記付加物及びそのエポキシ化物を調製し、これら両者の立体配置及び立体配座について ¹H 及び ¹³C-NMR 法により、検討した。

2 実 験

2.1 測 定

GLC は日立製 063 ガスクロマトグラフにより 5% OV-1クロモソルブ W-AW カラム (3 mm×2 m) を用いて行った。HPLC は日本分光製トリローターⅢ高速液体クロマトグラフにより ZorbaxTM ODS カラム (4.5 mm×25 cm) 及び RI 検出器を用いて行った。

IR は日本分光製 A-302 分光光度計により四塩化炭素中で測定した。¹H-NMR は日本電子製 GX-400 スペクトロメーター (400 MHz) によりテトラメチルシランを内部標準とし、重クロロホルム中で測定した。¹³C-NMR は上記と同じ内部標準を用い、同じ溶媒中で日本電子製 FX-200 スペクトロメーター (50.10 MHz) により測定

し、各シグナルの帰属は GASPE 法^{6)~8)}によった。MS は日本電子製 D-300 GC-MS スペクトロメーターにより CI 法 (イソブタン) 及び EI 法 (70 eV) で測定した。

2.2 試薬及び試料

m-クロロ過安息香酸 (MCPB) は市販品を用い、その純度は過安息香酸の定量⁹⁾と同様に行い決定した。

(*E, E*)-9, 11-オクタデカジエン酸メチルは市販のリノール酸を文献^{1), 2), 10), 11)}の方法で異性化後、 α -トルエンスルホン酸を触媒に用いメタノールでエステル化して調製した。GLC による組成は目的物 76.4%, 他の共役リノール酸メチル 19.2%, リノール酸メチル 4.4% であった。

2.3 付 加 物

付加物, 6-ヘキシル-3-[7-(メトキシカルボニル)ヘプチル]-1-シクロヘキセン-4, 5-ジカルボン酸無水物 (1) は文献^{1), 2)}の方法に準じ、2.2 に記したエステル混合物と無水マレイン酸とをトルエン中で反応させることにより調製し、粗製品をヘキサン-ヘプタン (1:1 vol/vol) より再結晶して純度 (GLC による) 98.4% の (1) を 59.4% の収率で得た。さらにもう一度再結晶したものは白色針状結晶で、mp 52.5°C であった。

IR: 3032(w, sp), 2920(s), 2852(sp), 1838(m), 1773(vs), 1454(m), 1251(s), 1190(s), 935(s), 716(w)cm⁻¹;

Table-1 ^{13}C -NMR chemical shifts of compounds (1) and (2) (ppm).

Compd.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
(1)	174.2	34.1	25.0	[28.0]	[29.3]	[29.1]	[30.7]	[30.7]	45.0	133.9	134.0
(2)	174.2	34.1	24.9	[27.8]	[29.3]	[39.1]	[30.5]	[30.5]	40.5	55.3	55.3

Compd.	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23
(1)	45.0	29.4 29.1	27.9 27.7	[29.2]	31.8 31.7	22.6 (br)	14.0 (br)	51.4	36.4	36.4	171.5	171.5
(2)	45.0	29.4 29.1	27.7 27.5	[29.2]	31.7	22.6 22.5	14.0 (br)	51.4	35.4	35.4	171.8	171.8

Concentration : 0.07~0.49 M. Chemical shifts in brackets denote tentative assignment.

R : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$; R' : $(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ **Scheme-1**

^1H -NMR: 0.90 (t, 3 H, CH_2CH_3 , $J=7$ Hz), 1.34 (br, 16 H, 8 CH_2), 1.58~1.66 (br, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.78, 1.85 (2 m, 4 H, **Scheme-1-a**), 2.23 (br, 2 H, **Scheme-1-b**), 2.31 (t, 2 H, CH_2COO , $J=7.6$ Hz), 3.36~3.38 (2 d, 2 H, **Scheme-1-c**, $J=4$ Hz), 3.66 (s, 3 H, COOCH_3), 5.81 (s, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$); ^{13}C -NMR: **Table-1** に示す; EI-MS, m/e (相対強度): 392 (0.2), 361 (16), 321 (21), 320 (89), 55 (100); CI-MS: **Table-2** に示す; 元素分析: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_5$ としての計算値: C, 70.38; H, 9.24; O, 20.38. 測定値: C, 70.25, H 9.27; O 20.51.

Table-2 CI-MS (isobutane) of compounds (1) and (2).

Compd.	MW	Base peak	Other important ions
(1)	392	393[M+H]	394[M+H+1] (22.2) 362[M+H-31] (15.6) 361[M+H-32] (97.8) 320[M+H-73] (44.4)
(2)	408	409[M+H]	410[M+H+1] (25.9) 393[M+H-16] (23.9) 391[M+H-18] (23.1) 377[M+H-32] (44.5) 359[M+H-50] (18.5) 349[M+H-60] (21.4)

2.4 エポキシ化物

エポキシ化物, 4,5-エポキシ-6-ヘキシル-3-[7-(メトキシカルボニル)ヘプチル]-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 (2) はコレステロールのエポキシ化¹²⁾を参考にし, 次のようにして調製した。純度 98.9% の (1) 23.6 g (60.0 mmol) をクロロホルム 70 ml に溶解し, 25°C においてかきまぜながらこの溶液に 84% MCPB 13.4 g (65.0 mmol) をクロロホルム 190 ml に溶解した溶液を 10 min を要して加え, さらにこの温度でかきまぜを続けた。24 h 後反応溶液を 10% 亜硫酸ナトリウム水溶液で洗浄して残存している過酸化物を分解し, さらに 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して *m*-クロロ安息香酸を除去した。その後有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し, 溶媒を留去し, 残留物をエタノールより再結晶して純度 93.1% (HPLC による) の (2) 17.2 g (42.0 mmol, 収率 70.0%) を得た。さらにもう一度再結晶したものは白色結晶で, mp 78.5°C であった。なお (1) のエポキシ化に当たり MCPB の代わりに過酢酸を用いた場合には, (2) の収率は非常に低かった。

IR: 2920 (s), 2852 (sp), 1845 (m), 1771 (vs), 1733 (s), 1452 (m), 1248 (s), 1199 (s), 941 (s), 877 (m)

cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: 0.90 (t, 3 H, CH_2CH_3 , $J=7\text{ Hz}$), 1.35 (br, 16 H, 8 CH_2), 1.62 (br, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.74, 2.05 (2 m, 4 H, **Scheme-1-d**), 2.28~2.32 (m, 2 H, **Scheme-1-e**), 2.31 (t, 2 H, CH_2COO , $J=7.5\text{ Hz}$), 3.09~3.10 (m, 2 H, **Scheme-1-f**), 3.15 (s, 2 H, **Scheme-1-g**), 3.66 (s, 3 H, COOCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: **Table-1** に示す; EI-MS, m/e (相対強度): 408 (0.4), 390 (0.8), 377 (1.4), 376 (2.4), 362 (1.3), 361 (1.6), 359 (2.6), 358 (3.0), 55 (100); CI-MS: **Table-2** に示す; 元素分析: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ としての計算値: C, 67.62; H, 8.88; O, 23.50. 測定値: C, 67.43; H, 8.90; O, 23.53.

3 結果及び考察

(1) の IR スペクトルには 3032 cm^{-1} にオレフィンの C-H の伸縮振動による吸収が存在した。また EI-MS によると, (1) 及び (2) の分子イオンピークはそれぞれ m/e 392 及び 408 であった。さらに (1) 及び (2) の CI-MS の $[\text{M}+\text{H}-31]$ イオンピーク (**Table-2**) は $-\text{OCH}_3$ の存在を示している。

(1) と (2) の立体異性体を **Scheme-2** に示す。ジェンへのジェノフィルの付加はシス付加なので^{13), 14)}, (E, E)-9,11-オクタデカジエン酸メチルの 9 位と 12 位の水素はシクロヘキセンに対し主として擬エクアトリアル及び擬アキシアルの位置で結合する (**Ia**)。Ia の半いす形配座異性体を **Ia** と区別することは, 室温における異性体間のエネルギー障壁が低いとため不可能であった。

一般にジェノフィル中のカルボニル基又はカルボキシル基は付加物中において専らエンド位に配向するといわれている¹⁴⁾。鈴木は (1) の $^1\text{H-NMR}$ について検討し, J (スピンスピン結合定数) の測定値と Karplus の式¹⁵⁾ による計算値との比較, 及び (1) の酸無水物の α -メチンプロトン (**Scheme-1-c**) のケミカルシフトと 5,6-ジカルボキシ-2-ノルボルネン誘導体の相当物のケミカルシフト¹⁶⁾ との比較から, (1) はエンド形の配置である

と報告した³⁾。彼はまた酸無水物の五員環のひずみは半いす形では大きいので, (1) は半舟形であると述べている³⁾。しかし Dufek らは (E, E)-9,11-オクタデカジエン酸へのエチレンの Diels-Alder 付加物は半いす形であることを明らかにした¹⁷⁾。

本研究の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて, (1) の酸無水物の α -メチンプロトン (**Scheme-1-c**) はそれぞれ 3.36 及び 3.38 ppm を中心とする 2 つの二重線 ($J=4\text{ Hz}$) を示した。シクロヘキセン環の隣りの 2 つのメチレン基のプロトン (**Scheme-1-a**) はそれぞれ 1.78 と 1.85 ppm を中心とする 2 つの多重線であった。2 つのメチレン基のプロトンのケミカルシフトの差 (0.07 ppm) は立体的環境の相異を示している。(2) においてはこの差は大きくなり (0.31 ppm), シグナルは 1.74 と 2.05 ppm を中心とする 2 つの多重線で現れた (**Scheme-1-d**)。もし (1) がシス付加及びエンド付加で生成するならば, (E, E)-9,11-オクタデカジエン酸メチルの 9 位と 12 位の水素がそれぞれ擬エクアトリアル及び擬アキシアル又はその逆に結合した半いす形であると考えられる (**Scheme-2**)。もし (1) が半舟形である場合には, シクロヘキセン環の 1, 4 位に存在する 2 つのメチレン基のプロトン (**Scheme-1-a**) の化学シフトには差が生じないものと考えられる。また一般にシクロヘキセン環については半いす形のほうが半舟形より安定であるといわれている¹⁸⁾。(2) のシクロヘキセン環の隣のメチレン基のプロトン (**Scheme-1-d**) のケミカルシフトの明りょうな差と低磁場側 (2.05 ppm) へのシフトから, オキシラン環がアルキル鎖に対しトランス形である **IIa** がシス形である **IIb** (**Scheme-2**) よりはるかに多く存在するものと考えられる。

以上のことから本研究における (1) 及び (2) の溶液中の構造は半いす形であると考えられる。

(1) 及び (2) の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにヘキシル基の C-13~C-18 の炭素によるシグナルのブロード化又は多重化が見られた (**Table-1**)。

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの解析に当たっては早水紀久子博士の助言を得た。ここに深甚なる感謝の意を表する。

(昭和 60 年 8 月 24 日受理)

文 献

- 1) M.J. Danzig, J.L. O'Donnell, E.W. Bell, J.C. Cowan, H.M. Teeter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 136 (1957)
- 2) 長倉 稔, 吉富和彦, 油化学, **17**, 438 (1968)
- 3) 鈴木 修, 油化学, **20**, 492 (1971)
- 4) G.S.R. Sastry, B.G.K. Murthy, J.S. Aggarwal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 686 (1971)
- 5) M.W. Formo, E. Jungermann, F.A. Norris, N.O.V. Sonntag, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", Vol. I, John Wiley & Sons, New York (1979), p. 121
- 6) 早水紀久子, 有合化, **42**, 1132 (1984)

Scheme-2

- 7) R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1981), p. 249
- 8) D.J. Cookson, B.E. Smith, *Org. Magn. Reson.*, **16**, 111 (1981)
- 9) D. Swern, "Organic Reactions", Vol. VII, p. 378 (1953)
- 10) P.L. Nichols, Jr., S.F. Herb, R.W. Riemenschneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 247 (1951)
- 11) J.R. Chipault, J.M. Hawkins, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 535 (1959)
- 12) L.F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol. I, p. 135 (1967)
- 13) M.C. Kloetzel, "Organic Reactions", Vol. IV, p. 1 (1949)
- 14) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca (1969), p. 1087
- 15) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959)
- 16) N. Kamezawa, K. Sakashita, K. Hayamizu, *Org. Magn. Reson.*, **1**, 405 (1969)
- 17) E.J. Dufek, L.E. Gast, J.P. Friedrich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 47 (1970)
- 18) 木松 章, 市川信孝, 納谷恵三, 富田 裕, "大有機化学・第六巻", 朝倉書店 (1964), p. 188

ひ ま わ り 情 報

1986/87 年のフランスにおけるひまわり生産は 180 万トンで、2 年前の 96 万トンに対し記録的増産となろう。スペインは干ばつのため 13% 減産の 80 万トンでいどとなろう。

一方、1986 年の米国主要生産 4 州におけるひまわり作付けは 766,900 ヘクタールで、油糧種子用は前年より 41% 減った。製菓用ひまわりの同作付けは昨年より 1% 増えて、249,000 ヘクタールとなっている。単収増が予想されるので、作付面積が減ったほどの減産はなからう。

米国ひまわり種子価格は 7 月第 1 週のトン当たり 175 ドルから、8 月 1 日には 152 ドルまで低下した後、その価格を維持している。この価格は昨年を 125 ドルも下回っている。

8 月初め現在、米新穀ひまわり種子価格は 9~11 月の Duluth 港渡し 155 ドル (昨年は 258 ドル) となっている。またひまわり油の価格は 8 月 26 日現在、ニューオリンズ FOB, 10 月先物でトン当たり 340 ドル (大豆油は 338 ドル) である。

なお NSA (National Sunflower Association) の年会は 1986 年 12 月 10~11 日、サウスダコタ州アバディーンで開催される。

(出典: NSA, Sunflower Update, Aug. 28, 1986)

(吉富和彦)