4 結 言

α -アラニンの強酸溶媒中における光クロル化について、反応条件の影響を検討し、濃度 50% 以上の硫酸中で、 β -モノクロアラニンが最高 55~57 mol% の収率で生成し、その他に β, β -ジクロアラニン、 β, β, β -トリクロアラニンも生成することを明らかにした。また、30% 以下の硫酸中ではクロル化物はまったく生成せず、脱アミノ反応が起こることを知り、その反応の機

構を推定した。

なお、未反応アラニンと β -クロアラニン混合物を、セルロースあるいはシリカゲルを吸着剤に、薄層クロマトグラフィーで、塩酸-アセトンあるいは酢酸- N, N' -ジメチルホルムアミドを展開溶媒として分離を行なっているが、詳細については別に報告する予定である。

(昭和 44 年 3 月 31 日、日本化学会第 22 年会発表)

アルキルスルホン酸塩の赤外吸収スペクトル

(昭和 44 年 6 月 12 日 受理)

中西 三郎・吉村 太^{*1}

1 級、2 級および 3 級アルキルスルホン酸ナトリウムについて、IR スペクトルの 1300~400 cm^{-1} の領域におけるスルホン酸基の特性吸収波数とアルキル基の電子的效果に関係づけられるパラメーターとの関係を検討したところ、CS 伸縮振動による波数は 1 級、2 級スルホン酸のそれぞれについて、またメタン-、エタン-、プロパン-2-および t -ブタンスルホン酸について Taft の置換基数に対して直線関係があった。同様の関係が、1 級スルホン酸については SO 対称変角振動、またメタン-、エタン-、プロパン-2 および t -ブタンスルホン酸の SO 対称伸縮振動についても認められた。これらの関係は CS 結合の結合次数の大小で説明された。さらに、SO 対称変角振動については、 γ 位メチル基の水素とスルホン酸基の酸素との静電的吸引力による効果も密接な関係があると考えた。一方、SO 縮重伸縮と SO 縮重変角の振動の吸収波数は置換基数と一定の関係がみられなかった。

1 緒 言

アルキルスルホン酸塩の赤外吸収スペクトルについて Simon ら^{1,2)}は、メタンスルホン酸塩とエタンスルホン酸塩の赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルにおけるスルホン酸基の特性吸収の帰属をしている。Fujimori ら^{3,4)}は、メタンスルホン酸ナトリウムについてスルホン酸基の基準振動数を計算し、また C_1 から C_{12} までの直鎖 1 級アルキルスルホン酸ナトリウムの赤外吸収スペクトルを測定し吸収帯の帰属を行なっている。Nersasian ら⁵⁾は、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシ-プロパン-1-スルホン酸、 n -ブタン-1-スルホン酸および n -ドデカン-1-スルホン酸のアルカリ金属塩とそれらのスルホンアミドおよびエステルについて、SO 縮重伸縮振動と SO 対称伸縮振動との吸収波数の間には、スルホン酸塩グループとスルホンアミドグループの間に統計的な直線関係があったが、スルホン酸塩あるいはスルホンアミドの相互については直線関係はないと述べている。

以上の文献では、測定に用いたスルホン酸塩は 1 級スルホン酸塩に限られており、また赤外吸収スペクトルの測定領域はいずれも 4000~650 cm^{-1} である。

著者らはアルキル基の構造の異なる 1 級、2 級および 3 級スルホン酸ナトリウムについて、4000~400 cm^{-1} の領域で測定し、

アルキル基がスルホン酸基の特性吸収位置におよぼす影響を検討し、アルキル基の置換基パラメーターとの関係について考察した。

2 実験および結果

2.1 試 料

メタンスルホン酸ナトリウムは市販のメタンスルホン酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和したのち乾固し、80% エタノール水溶液で再結晶をくり返してえた。

エタンスルホン酸ナトリウム、プロパン-1-スルホン酸ナトリウムおよびプロパン-2-スルホン酸ナトリウムはそれぞれ対応する市販のヨウ化アルキルと、また n -ブタン-1-スルホン酸ナトリウム、2-メチル-プロパン-1-スルホン酸ナトリウム、 n -ブタン-2-スルホン酸ナトリウム、 n -ペンタン-1-スルホン酸ナトリウム、 n -オクタン-1-スルホン酸ナトリウムおよび n -ドデカン-1-スルホン酸ナトリウムはそれぞれ対応する臭化アルキルと、少過剰の亜硫酸ナトリウムの飽和水溶液から、ストレッカー反応で合成した。えられたスルホン酸ナトリウムは 90% エタノール水溶液で再結晶をくり返して精製した。

t -ブタンスルホン酸ナトリウムは Autenrieth⁶⁾の方法にしたがい、市販の t -ブチルメルカプタンを酸化してえたスルホン酸カリウムを 90% エタノール水溶液で再結晶をくり返して精製し、ついで陽イオン交換樹脂をつめたカラムを通して遊離の酸にし、水酸化ナトリウムで中和してナトリウム塩とした。

n -ペンタン-2-スルホン酸ナトリウムは市販の n -ペンタノール-2 と 3 臭化リンから 2-ブロム-ペンタンを合成⁷⁾し、ついで亜

*1 Saburo NAKANISHI, Futoru YOSHIMURA 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

- 1) A. Simon, H. Kriegsmann, *Chem. Ber.*, **89**, 1718 (1956).
- 2) A. Simon, H. Kriegsmann, H. Dutz, *Chem. Ber.*, **89**, 1990 (1956).
- 3) K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 621 (1959).
- 4) K. Fujimori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 850 (1959).
- 5) A. Nersasian, P. R. Johnson, *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 1653 (1965).

6) Autenrieth W., *Ann.*, **259**, 363 (1890).

7) R. L. Shriner, J. H. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3332 (1930).

硫酸ナトリウムと反応させてスルホン酸ナトリウムをえた。95% エタノール水溶液で再結晶をくり返した。

n-オクタン-2-スルホン酸鉛は、2-グロム-オクタンをメルカプタンにし⁸⁾、ついで Noller⁹⁾ の方法にしたがい酸化してスルホン

酸鉛をえた。95% エタノール水溶液で再結晶をくり返して精製した。この鉛塩を、ナトリウム塩にかえることが困難であったので、鉛塩として用いた。

合成したスルホン酸塩は真空乾そう器中 2 日間 80°C で乾そうしたのち、5 酸化リンを入れた真空デシケーター内に保存した。元素分析値を表 1 に示した。

表 1 アルキルスルホン酸塩の元素分析

No.	スルホン酸ナトリウム	C %		H %		S %		Na %	
		実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値
1	メタン	10.07	10.16	2.63	2.54	27.46	27.18	19.66	19.47
2	エタン	18.18	18.17	3.77	3.78	24.55	24.30	17.70	17.41
3	プロパン-1	24.88	24.98	4.70	4.79	21.83	21.97	15.61	15.74
4	<i>n</i> -ブタン-1	30.26	30.00	5.56	5.66	19.83	20.02	14.24	14.35
5	2-メチル-プロパン-1	29.80	30.00	5.50	5.66	19.91	20.02	14.34	14.35
6	<i>n</i> -ペンタン-1	34.66	34.46	6.16	6.32	18.18	18.44	12.92	13.21
7	<i>n</i> -オクタン-1	44.37	44.42	7.78	7.89	14.99	14.84	10.40	10.64
8	<i>n</i> -ドデカン-1	52.62	52.92	9.15	9.19	11.55	11.80	8.72	8.45
9	プロパン-2	24.95	24.98	5.04	4.79	22.05	21.97	15.61	15.74
10	<i>n</i> -ブタン-2	29.94	30.00	5.66	5.66	19.77	20.02	14.15	14.35
11	<i>n</i> -ペンタン-2	34.55	34.46	6.47	6.32	18.41	18.44	13.13	13.21
12	<i>n</i> -オクタン-2 ^{a)}	—	—	—	—	8.14	8.01	—	—
13	<i>t</i> -ブタン	30.19	30.00	5.60	5.66	20.00	20.02	14.30	14.35

a) 鉛塩

2.2 赤外吸収スペクトルの測定

日立 EPI-G₂ 型回折格子赤外線分光光度計を用い、4000~400 cm⁻¹ の領域について、臭化カリウム錠剤法により測定した。錠剤の作製はスルホン酸塩 1 mg と臭化カリウム 200 mg との混合物を真空下、200 気圧で 5 分間加圧して成型した。

一般に赤外吸収スペクトルを固体試料で測定すると吸収帯の分裂がみられる¹⁾。特に錠剤の調製の条件が異なると、吸収位置の

図 1 1 級スルホン酸塩の赤外吸収スペクトル

1: メタンスルホン酸ナトリウム, 2: エタンスルホン酸ナトリウム, 3: プロパン-1-スルホン酸ナトリウム, 4: *n*-ブタン-1-スルホン酸ナトリウム, 5: 2-メチル-プロパン-1-スルホン酸ナトリウム, 6: *n*-ペンタン-1-スルホン酸ナトリウム, 7: *n*-オクタン-1-スルホン酸ナトリウム, 8: *n*-ドデカン-1-スルホン酸ナトリウム

図 2 2 級スルホン酸塩の赤外吸収スペクトル

9: プロパン-2-スルホン酸ナトリウム 11: *n*-ペンタン-2-スルホン酸ナトリウム
10: *n*-ブタン-2-スルホン酸ナトリウム 12: *n*-オクタン-2-スルホン酸鉛

8) Org. syn. Col. Vol. III, p. 363.

9) C. R. Noller, J. J. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 55, 1090 (1933).

図3 *t*-ブタンスルホン酸ナトリウムの赤外吸収スペクトル

ずれや強度に変化が生じることがあるので¹⁰⁾、著者らは試料の調製の条件を上述のように一定にして測定した。

おのおののアルキルスルホン酸塩の特性吸収領域(1300~400 cm⁻¹)のスペクトルを図1~3に示し、それぞれの特性吸収波数を表2に示した。なお表2には、分裂したと思われる吸収波数では最強吸収のものをあげ、分裂した吸収の強度が同程度の場合はそれぞれの吸収波数を示した。

表2 アルキルスルホン酸塩の特性吸収領域の吸収波数の波数 (cm⁻¹)

No.	スルホン酸ナトリウム	SO 縮重伸縮	SO 対称伸縮	CS 伸縮	SO 対称変角	SO 縮重変角
1	メタン	1210	1075, 1062	788	560	533
2	エタン	1180	1065	755	585	530
3	プロパン-1	1182	1058	787	610	530
4	<i>n</i> -ブタン-1	1184	1053	791	600	535
5	2-メチルプロパン-1	1187	1065	825	630	530
6	<i>n</i> -ペンタン-1	1200, 1180	1050	794	605	533
7	<i>n</i> -オクタン-1	1200, 1185	1060	800	610	540
8	<i>n</i> -ドデカン-1	1185	1063	804	617	532
9	プロパン-2	1200, 1160	1052	730	600	557
10	<i>n</i> -ブタン-2	1196, 1155	1050	748	628	555
11	<i>n</i> -ペンタン-2	1195, 1156	1060, 1045	752	619	545
12	<i>n</i> -オクタン-2	1195, 1160	1063	757	622	545
13	<i>t</i> -ブタン	1180	1042	695	620	535

3 考 察

メタンスルホン酸塩は C_{3v} の対称性を有することから、スルホン酸基の特性吸収は6つの振動によるものと考えられている^{1,3)}。すなわち SO 縮重伸縮振動, SO 対称伸縮振動, CS 伸縮振動, SO 対称変角振動, SO 縮重変角振動および SO₂ 横ゆれ振動である。著者らはおのおののアルキルスルホン酸塩の 1300~400 cm⁻¹ の領域にみられるスルホン酸基による吸収帯の帰属を表2のように、メタンスルホン酸塩についての帰属にしたがって行なった。

3.1 CS 伸縮振動

Simon ら¹⁾ および Fujimori³⁾ は、メタンスルホン酸ナトリウムの CS 伸縮振動に帰属される吸収帯は 789 cm⁻¹ にあられることを示し、Simon ら^{2,11)} および Fujimori⁴⁾ は、直鎖1級スルホン酸ナトリウムのこの吸収帯は 789~751 cm⁻¹ にあられると述べている。これらの報告にもとづいて、著者らが用いたスルホン酸塩について CS 伸縮振動の波数を表2のように帰属させた。なおメチレン基の横ゆれ振動による吸収がこの領域にあられる。すなわちエタンスルホン酸ナトリウムでは 777 cm⁻¹ の中強度の吸収、2-メチルプロパン-1-スルホン酸ナトリウムでは、785 cm⁻¹ の中強度の吸収、なお他のメチレン基を有するスルホ

ン酸塩では 735~720 cm⁻¹ にあられる中強度の吸収をメチレン基の横ゆれ振動に帰属させた。

表2のように CS 伸縮振動の波数は1級, 2級, 3級スルホン酸の順に低波数側にシフトし、また1級スルホン酸と2級スルホン酸のそれぞれについては、アルキル基の炭素数が増加すると高波数側にシフトする。いまこの関係を CS 伸縮振動の波数をたて軸にとり、横軸をスルホン酸基から α 位の炭素につく水素の数にして、さらに α 炭素につくアルキル基の Taft の置換基定数 σ^* に小分けして図4のようにプロットすると、メタン-, エタン-, プロパン-2 および *t*-ブタンスルホン酸について直線関係がみられ、また1級スルホン酸と2級スルホン酸についてはそれぞれ直線関係がみられた。なお図4に用いた置換基定数は表3の値¹²⁾を用いた。

図4 CS 伸縮振動の波数と置換基定数 σ^* との関係

○: 1 級スルホン酸塩 ●: 2 級スルホン酸塩

表3 アルキル基の置換基定数 σ^*

アルキル基	σ^*	アルキル基	σ^*
H	-0.49	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	-0.150
CH ₃	0	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	-0.170
C ₂ H ₅	-0.100	<i>i</i> -C ₃ H ₇	-0.190
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-0.115	<i>i</i> -C ₄ H ₉	-0.125
<i>n</i> -C ₄ H ₉	-0.130	<i>s</i> -C ₄ H ₉	-0.210
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	-0.135	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CH	-0.230
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	-0.140	<i>t</i> -C ₄ H ₉	-0.300
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	-0.145		

C₈ 以上の σ^* は CH₂ 1 個当りの σ^* を 0.005 として C₄H₉ の σ^* に加算して求めた。

Sheppard¹³⁾ は、メルカプタン、スルフィドおよびジスルフィドの CS 伸縮振動の波数が、メタン、エタン、プロパン-2、*t*-ブタンの順に低波数側にシフトすることを述べている。しかしシフトの理由については何も述べていないし、まだ解明されていないようである¹⁴⁾。しかし、メタン-, エタン-, プロパン-2 および

10) 小川, 田中, “赤外線吸収スペクトル第8集”, 南江堂(1959) p. 143.

11) A. Simon, H. Kriegsmann, Z. phys. Chem., 204, 369 (1955).

12) M. S. Newman, “Steric Effects in Organic Chemistry”, John Wiley and Sons, Inc., New York (1956) p. 619.

13) N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 46, 429 (1950).

14) 大木, “赤外線スペクトル”, 東京大学出版会 (1967) p. 198.

t-ブタンスルホン酸塩の吸収波数が σ^* に対し直線的に小さくなる理由についてはつぎのような考察が可能のように思われる。鎖状脂肪族化合物の単結合の CS 伸縮振動による吸収帯は 700cm^{-1} より低波数側にあらわれる¹³⁾のに対し、スルホン酸塩の CS 伸縮振動の吸収帯はそれより高波数側にあらわれることから、スルホン酸塩の CS 結合は若干二重結合性を帯びていることが考えられる。スルホン酸基のイオウには電気陰性度の大きい酸素が結合しているので陽に荷電する傾向があるから、イオウの 3d 軌道が縮まり炭素の 2p 軌道と重なり易くなっている¹⁵⁾。したがってスルホン酸ではイオウが 3d 軌道共鳴をするために、メタンスルホン酸では水素の超共役によって CS 結合に二重結合性が生じ易くなることが考えられる。これを限界構造式で示すと (I) と (II) のようになる。

CS の結合次数は (I) と (II) の相対的な寄与の大小によって決定されるから、限界構造式 (II) の寄与が増すと CS の結合次数は高くなり、スペクトルにおいては吸収帯が高波数側にシフトすると予想される。それゆえ CS 伸縮振動の吸収帯のシフトは超共役にあずかる水素の数に依存するはずである。このように考えると *t*-ブタン-, プロパン-2-, エタン-, メタンスルホン酸の順に CS 伸縮による吸収波数が高波数側にシフトすると考えられる。一方、スルホン酸基に対し α 位の炭素につく水素の数と同じであれば、すなわち 1 級および 2 級スルホン酸のそれぞれについては、置換基 R の電子供与性すなわち σ^* が吸収波数に関係し、図 4 のような直線関係がえられるものと思われる。

3.2 SO 変角振動

Malewsky¹⁶⁾ はスルホン基を有する化合物で、 $610\sim 565\text{cm}^{-1}$ および $570\sim 532\text{cm}^{-1}$ の吸収帯はそれぞれ SO_2 のハサミ振動と横ゆれ振動であるとした。また Fearheller¹⁷⁾ は $610\sim 545\text{cm}^{-1}$ および $525\sim 495\text{cm}^{-1}$ の吸収帯をそれぞれハサミ振動と縦ゆれ振動に帰属したが、スルホン酸塩のこの領域の赤外吸収に関する考察は見られないようである。しかし Simon^{1,2)} はメタンスルホン酸ナトリウムのラマンスペクトルでは 525cm^{-1} と 576cm^{-1} を、またエタンスルホン酸カリウムでは 587cm^{-1} と 533cm^{-1} の吸収を SO 変角振動に帰属している。Fujimori⁵⁾ はメタンスルホン酸イオンの SO 変角振動の波数を計算して 557cm^{-1} と 536cm^{-1} の値をえている。これらの報告をもとにしてスルホン酸塩のこの領域にみられる強い吸収帯を表 2 のように SO 変角振動に帰属させた。この場合スルホン酸塩の $-\text{C}-\text{SO}_3^-$ の原子団が C_{3v} の対称性を有しているので、赤外活性な SO 変角振動には図 5 のように (III) と (IV) の二つがあり、(IV) は 2 重に縮重している^{1,18)}。

図 5 SO 変角振動型

スルホン酸塩のスペクトルでどの吸収が対称変角または縮重変角によるものであるかを区別することはむずかしいが、著者らは高波数側の吸収帯を対称変角振動、低波数側のものを縮重変角振動とすることが妥当であると考えた。その理由はメチル基の対称変角振動の場合、 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角以外の角も変化するためにメチル基の炭素における置換基の相違によって対称変角振動の波数は変化するが、縮重変角振動の波数は変化しないことから¹⁹⁾、スルホン酸基がメチル基と同じ C_{3v} の対称性であることを考えると、対称変角振動による吸収帯の位置はイオウにつくアルキル基の構造によりシフトするが、縮重変角振動による吸収位置は置換基によって変化しないと考えられる。このように考えて図 1~3 および表 2 においてスルホン酸基の変角振動に帰属すると考えられる吸収帯のうち、低波数側の吸収帯はアルキル基の構造によりほとんど変化しないので縮重変角振動に、また高波数側の吸収帯はアルキル基の構造によって影響されるのでこれを対称変角振動に帰属させた。また一般に縮重振動による吸収は KBr 錠剤法のように固体状態の測定では吸収帯の分裂が起こりやすいことが認められているが、図 1~3 のスペクトルで縮重変角振動に帰属すると推定した吸収帯の方がより多く分裂している。この結論は Simon¹⁾ のメタンスルホン酸塩のラマンスペクトルによる結論に一致した。

対称変角振動による吸収波数とアルキル基の置換基定数との関

図 6 SO 対称変角振動の波数と置換基定数 σ^* との関係

○: 1 級スルホン酸塩 ●: 2 級スルホン酸塩

15) 大饗, “有機イオウ化合物の化学 (上)”, 化学同人 (1968) p. 8.

16) G. Malewsky, H. J. Weigmann, *Spectrochim. Acta*, 18, 725 (1962).

17) W. R. Fearheller, Jr., J. E. Katon, *Spectrochim. Acta*, 20, 1099 (1964).

18) 水島, 島内, “赤外線吸収とラマン効果”, 共立 (1958) p. 157.

19) 島内, “赤外線吸収スペクトル解析法”, 南江堂 (1960) p. 33.

係をみると、図6のようになり、1級スルホン酸について、メタン-、プロパン-1および2-メチル-プロパン-1スルホン酸をのぞき直線関係がみられた。

またメタン-、エタン-、プロパン-2-および t -ブタンスルホン酸塩についてもほぼ直線関係がみられた。しかしメタン-、エタン-、プロパン-2-、 t -ブタンスルホン酸の順に高波数側にシフトする関係はCS伸縮振動やSO伸縮振動(後述)の場合と逆の関係である。この理由はわからない。しかしもし α 位の炭素における水素の数が同じであれば、すなわち1級スルホン酸についてはアルキル基の電子供給性が増加するほど吸収波数は大きくなると考えられるから σ^* との直線関係が説明できるが、2級スルホン酸については説明は困難である。

また図6で1級スルホン酸のうち直線からはずれるプロパン-1-と2-メチル-プロパン-1-スルホン酸とに共通する点はスルホン酸基から γ 位にメチル基を有することである。 γ 位のメチル基の水素は、イソブチルハライドの場合²⁰⁾のように、静電的引力によってスルホン酸基の酸素と相互作用しやすい位置にあり、その相互作用のためにSO対称変角振動による吸収が大きく高波数側にずれると思われる。いまプロパン-1-と2-メチル-プロパン-1-スルホン酸の σ^* から予想される吸収波数と実測値との差を図6から求めるとプロパン-1-スルホン酸では 16 cm^{-1} 、2-メチル-プロパン-1-スルホン酸では 32 cm^{-1} となる。後者のスルホン酸

は γ 位に2個のメチル基があるために、前者のスルホン酸のずれのほぼ2倍になると考えると非常に興味がある。

縮重変角振動の吸収波数はアルキル基によってあまり影響をうけないことを述べたが、吸収波数と σ^* との一定の関係はみられない。しかし2級スルホン酸の縮重変角振動による吸収は1級スルホン酸のそれよりも高波数側にある。

3.3 SO伸縮振動

スルホン酸塩のSO伸縮振動による吸収帯については、 1200 cm^{-1} 付近に縮重伸縮振動、 1050 cm^{-1} 付近に対称伸縮振動の吸収帯が現われることはよく知られている。各スルホン酸についてこれら二つの吸収帯の波数は表2に示した。

前述のCS伸縮振動のように1級および2級スルホン酸のそれぞれについて、アルキル基の置換基定数と吸収波数との規則性はみられなかった。

また各スルホン酸塩の 1200 cm^{-1} 付近の縮重伸縮振動による吸収波数と σ^* との間には一定の関係はみられなかった。しかし2級スルホン酸塩のすべてのスペクトルには、この吸収は 1200 cm^{-1} と 1160 cm^{-1} 付近に大きく2本に分れて現われた。

以上の吸収帯のほかメタンスルホン酸ナトリウムをのぞき、いずれのスルホン酸塩も $500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に比較的弱い吸収帯がみられたが、これらの吸収帯の帰属を明らかにすることはできなかった。

20) G. J. Szasz, *J. Chem. Phys.*, 23, 2449 (1955).

リノール酸メチル、リシノール酸メチルの三酸化クロム-ピリジン錯体酸化による共役ケト不飽和酸メチルの生成

(昭和44年5月22日受理)

高木 徹・福住 一雄^{*1}

リノール酸メチル、リシノール酸メチルの三酸化クロム-ピリジン錯体によるアリル酸化を研究した。リノール酸メチルは -5°C で容易に酸化され、生成物が9-ケト-10,12-および13-ケト-9,11-オクタデカジエン酸メチルと少量の8,10,12-および9,11,13-オクタデカトリエン酸メチルであることが吸収スペクトルと酸化開裂生成物のガスクロマトグラフィーにより認められた。

リシノール酸メチルの室温における酸化では初期中間生成物としての12-ケト-9-オクタデセン酸メチルと最終生成物の9,12-ケト-10-オクタデセン酸メチルが得られた。反応の機構が考察された。

1 緒 言

三酸化クロム-ピリジン錯体^{1,2)}と、クロム酸第三ブチルエステル³⁾はステロイドなどの活性メチレン基酸化試薬として古くから知られている。後者は不飽和脂肪酸メチルの酸化に用いると主に酸化開裂反応が起こることが報告されている。前者による不飽和脂肪酸メチルの酸化については著者の一人はCraigとともにアリル酸化でケト基が生成することを報告したが⁴⁾、反応生成物について十分な知見を得るに至らなかった⁴⁾。

*1 Toru TAKAGI, Kazuo FUKUZUMI 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) L. F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", John Wiley and Sons Inc, New York (1967) p. 145.

この研究ではリノール酸メチルとリシノール酸メチルを三酸化クロム-ピリジン錯体で酸化し、生成物を詳細に研究して、生成共役ケト不飽和酸メチルの構造より、主反応がアリル酸化機構ですみ、二重結合の転位による共役化が起こることを明らかにした。

2 実験と結果

2.1 実験法

2.1.1 三酸化クロム-ピリジン錯体による酸化 -30°C に冷

2) H. H. Sisler, J. D. Bush, O. E. Accountius, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3827 (1948); H. H. Sisler, Wan Chen Loh Ming, E. Metter, F. R. Hurley, *ibid.*, 75, 446 (1953); G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler, L. H. Sarett, *ibid.*, 75, 422 (1953).

3) 松浦多聞, 菅 隆幸, 有機合成化学, 25, 214 (1967).