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).

却したピリジンに無水クロム酸(特級)を少量加え、フラスコを冷却浴から取り出してふりまぜ、0〜10°C で内容物の色が褐色から黄色に変化してから 0〜10°C で無水クロム酸の残りを少量ずつ加えた。得られた溶液を −20〜−30°C に保ち、これに 3〜10% の試料エステルのピリジン溶液を滴下した。所定温度で一定時間かきまぜて酸化を行なったのち、生成溶液を水に加え、エーテル抽出した。エーテル溶液を希塩酸、シュウ酸水溶液、水の順で洗ったのち、無水硫酸ナトリウムで脱水し、エーテルを留去して生成物を得た。

2・1・2 ガスクロマトグラフィー 脂肪酸メチルエステルは 15% シリコン含有セライト 545 (40〜60 mesh) を充填した長さ 45 cm, 内径 6 mm のステンレス管をカラムに用い、熱伝導型検出器を用いて、フィラメント電流 200 mA, カラム温度 217°C, 注入口温度 272°C, 検出器温度 234°C, ヘリウムキャリアーガス流速 40 ml/min の条件で試料を 0.2〜1 μ l 注入した。

2・1・3 脂肪酸試料 リノール酸メチルは尿素付加法でヒマワリ油より製取した試料(I)と四臭化物法により得た試料(II)を用いた。それぞれガスクロマトグラフィーで純度 98.3%, 100% を示した。リノール酸メチルはつぎのようにして得た。ヒマシ油 72 g をペンタン 300 ml で 3 回抽出し、不溶部に水酸化カリウムの 2 N エタノール溶液 250 ml を加えて室温で 2 時間ふりまぜてケン化し、希塩酸で酸性としたのち、エーテル抽出した。抽出物 45 g にメタノール 850 ml と三フッ化ホウ素エーテル錯体エーテル溶液(45% 市販 1 級品) 1 ml を加え、窒素中で 2 日間静置したのち、水 200 ml を加え、ペンタン 300 ml で 3 回抽出した。メタノール層から回収された脂肪酸メチル 11.0 g をペンタン 200 ml に溶解し、窒素中で 1 週間静置し、沈降したジヒドロキシステアリン酸メチルをろ過して除き、ロ液よりガスクロマトグラフィーによる純度 97.6% のリノール酸メチルを得た。

2・2 リノール酸メチルの酸化

リノール酸メチル 0.7 g を含有するピリジン溶液 10 ml を、無水クロム酸とピリジンを 1:10 (W/V) の比として作製した酸化試薬に加え、−5°C で 25 時間静置して反応させた。酸化生成物のガスクロマトグラムを図 1 に示す。1 回に 15〜30 μ l の試料を数十回くりかえして注入して分取ガスクロマトグラフィーして

図 1 リノール酸メチルよりの酸化生成物のガスクロマトグラム

各区分を得た。ただし区分 2, 3 は一緒に捕集した。

2・2・1 共役トリエン酸区分 区分 1 はガスクロマトグラフィーにおける保持時間、屈折率、赤外吸収スペクトルによりリノール酸メチルであることが確認された。区分 2, 3 の吸収スペクトルはエレオステアリン酸メチルの場合に類似し、258, 268, 279 $m\mu$ (ϵ_{268} 60, 600 イソオクタン中) に極大吸収を示し、990 cm^{-1} に、共役トリエンに固有のピークを示した。キリ油より製取した α - および β -エレオステアリン酸メチルはガスクロマトグラフィーで区分 2, 3 と同じ保持時間のピークを示した。

区分 2, 3 をパラジウム-炭素を触媒に用いて水素添加を行なったところ、ガスクロマトグラフィーでステアリン酸メチルと同じ保持時間を示す生成物を得られた。ケン化生成物を石油エーテルより再結晶して mp 70°C でステアリン酸 (mp 70°C) と混融しても融点の降下しない結晶を得た。区分 2, 3 を過ヨウ素酸-過マンガン酸カリウム法⁵⁾ で酸化した。生成物のデシルエステルおよびメチルエステルのガスクロマトグラフィー⁶⁾ は、それぞれプロピオン酸 6.3%, 酪酸 5.6%, 吉草酸 41.4%, カプロン酸 44.2%, エナント酸 2.5% の一塩基酸組成(ピーク面積 %)とアジピン酸 0.9%, ピメリン酸 4.7%, スベリン酸 45.0%, アゼライン酸 46.4%, セバシン酸 2.9% の二塩基酸組成(ピーク面積 %)を示した。この結果は共役トリエン酸メチルが 9, 11, 13- および 8, 10, 12-オクタデカトリエン酸メチルの等量混合物であることを示す。

2・2・2 共役ジエノン酸区分 区分 4, 5 はそれぞれ紫外吸収スペクトルで 265 および 268 $m\mu$ (イソオクタン中), 272 および 275 $m\mu$ (エタノール中) に極大吸収 (ϵ_{265} 19,400, ϵ_{268} 23,070), (ϵ_{272} 18,050, ϵ_{275} 21,400) を示した。赤外吸収スペクトルは区分 4, 5 は類似し、1745, 1690, 1670, 990 cm^{-1} (四塩化炭素中) にピークを示した。これらの吸収は区分 4, 5 が共役ジエノンであることを示す^{7,8)}。

元素分析 区分 4 C 73.95, H 10.62

区分 5 C 73.40, H 10.37

ケトオクタデカジエン酸メチル $C_{19}H_{34}O_2$ C 73.98, H 10.40

区分 4, 5 をエーテル中で水素化アルミニウムリチウムで還元し、生成物の赤外吸収スペクトルを測定し、区分 4 よりの生成物が 982, 945 cm^{-1} に *cis, trans* 共役ジエン, 区分 5 よりの生成物が 985 cm^{-1} に *trans, trans* 共役ジエンの吸収を示す点が異なっていたが、それ以外は両生成物は 3000 cm^{-1} より波数の大きな領域に水酸基の吸収を示し、まったく同じ波形の吸収曲線を示した。この結果は区分 4, 5 が共役ケトオクタデカジエン酸メチルの *cis, trans* 異性体であることを示す⁹⁾。

区分 4, 5 の混合物を過マンガン酸-過ヨウ素酸カリウム法で

- 5) R. U. Lemieux, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.*, 33, 1701 (1955).
- 6) B. M. Craig, A. P. Tulloch, N. L. Murty, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, 15, 61 (1963); T. Takagi, *ibid.*, 41, 516 (1964).
- 7) R. G. Binder, T. H. Applewhite, M. J. Diamond, L. A. Goldblatt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 108 (1964).
- 8) C. R. Smith, Jr., T. L. Wilson, E. H. Melvin, I. A. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1417 (1960).
- 9) O. S. Privett, W. O. Lundberg, N. A. Rhan, W. E. Tolberg, D. H. Wheeler, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 30, 61 (1953).

酸化し、酸化生成物のメチルエステルおよびデシルエステルのガスクロマトグラフィーにより、それぞれ酪酸 0.8%, 吉草酸 15.2%, カプロン酸 80.3%, エナント酸 3.7% の一塩基酸組成とスベリン酸 17.0%, アゼライン酸 82.1%, セバシン酸 0.9% の二塩基酸組成をもつ分解生成物が得られた。これらの生成物はもとの共役ケトオクタデカジエン酸メチルの主成分が 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であることを示す。

2・2・3 リノール酸メチルよりの酸化生成物の組成の経時変化

リノール酸メチル 0.35 g をピリジン 5 ml に溶解し、10 g の三酸化クロムピリジン (1:10 W/V) に加えて酸化した場合の生成物の収率と組成の経時変化を表 1 に示した。区分 2, 3 および区分 4, 区分 5 のガスクロマトグラフィーにおける感応比はリノール酸メチルより低いので、これらの実際の重量パーセントは表 1 に示される面積パーセントより高い。表 1 の区分 4, 5 の面積比は生成共役ジエン酸メチルの主成分は共役ケト-*cis*, *trans* ジエン酸メチルであるが、反応時間の増加とともに、共役ケト-*trans*, *trans* ジエン酸メチルの比率が増加することを示す。

表 1 リノール酸メチルよりの酸化生成物^{a)}

反応時間 (hr)	収率 (%)	ピーク面積比 (%)			
		区分 1	区分 2, 3	区分 4	区分 5
15	88	68.5	12.3	15.9	3.3
22	82	53.4	13.7	26.8	6.1
40	80	37.6	12.3	39.5	10.6
65	78	30.8	10.6	44.0	14.6
140	72	10.8	8.2	58.9	22.1

a) 反応温度 $-5 \pm 3^\circ\text{C}$

表 1 の反応時間 40 hr 以上の生成物をまとめて、ヘキサンに溶解して $-40 \sim -60^\circ\text{C}$ に冷却し、生成した白色沈殿をろ別し、ケイ酸 (Davison 60~200 mesh クロマトグラフィー用) 20 g を充填した内径 2 cm のカラムに加え 1~5% のエーテルを含有するヘキサンで展開して、主溶出区分として共役ジエン酸濃縮物を得た。濃縮物はガスクロマトグラフィーで区分 4, 5 のピークが 93% (面積 %) で、原料リノール酸メチルに対する収率は約 21% (重量 %) であった。反応時間の増加とともに濃赤色粘質物生成量が少しずつ増加するので、共役ジエン酸メチルを製取するには、生成物の精製、収率の点より反応時間は 50 時間程度が適当と考えられる。反応温度を 0°C 以上にすることは、上記粘質物の増加をもたらす、共役ジエン酸製取条件として不適当であった。

2・3 リシノール酸メチルの酸化

2・3・1 9, 12-ケト-10-オクタデセン酸メチル

リシノール酸メチル 2.13 g を表 2 と同じ試薬の 110 g で室温で 60 時間酸化し褐色固体生成物 1.62 g を得た。ペンタンを用いて再結晶して精製し、黄褐色結晶 mp $54 \sim 55^\circ\text{C}$, 0.97 g を得た。これをケイ酸 50 g を含有するカラムで 4% エタノール含有ペンタンで展開し、溶出した主要部を 30 ml のメタノールから再結晶して、白色結晶として 9, 12-ケト-*trans*-10-オクタデカン酸メチル 0.82 g (mp $57.5 \sim 58^\circ\text{C}$, 文献値¹⁰⁾ mp $58 \sim 59^\circ\text{C}$) を得た。

元素分析 C 70.54, H 9.82

C₁₉H₃₂O₄ として計算値 C 70.33, H 9.94

紫外吸収スペクトルの極大は 231 m μ (エタノール中), 228.5 m μ (イソオクタン中), 赤外吸収スペクトルではピークが 1730 cm⁻¹ (エステル), 1677, 998 cm⁻¹ (α , β -ケトオレフィン) に現われて文献値¹⁰⁾と一致した。過マンガン酸-過ヨウ素酸カリウム法で酸化開裂して、生成物をメチルエステル、デシルエステルとしてガスクロマトグラフィーで分析して、吉草酸 1.4%, カプロン酸 3.4%, エナント酸 95.2% の一塩基酸組成(ピーク面積比)とビメリン酸 0.6%, スベリン酸 2.9%, アゼライン酸 96.5% の二塩基酸組成が得られた。

表 2 リシノール酸メチルよりの酸化生成物^{a)}

実験 番号	反応 温度 ($^\circ\text{C}$)	反応 時間 (hr)	試料 (g)	試薬 (g)	収率 (%)	ピーク面積比			
						区分 1	区分 2	区分 3	区分 4
1	-5	20	0.2	5	90	0	0	100	0
2	5	22	0.2	5	86	3	21	76	0
3	5	45	0.5	12	85	6	27	58	9
4	25	2	0.2	5	87	5	35	57	3
5	25	15	0.3	10	81	9	31	31	29
6	25	22	0.14	5	69	9	23	12	55
7	25	45	0.15	5	71	9	12	11	68
8	38	3	0.15	5	75	9	16	14	61

a) 試薬 無水クロム酸:ピリジン=1:10 (W/V)

2・3・2 リシノール酸メチルよりの酸化生成物の組成

リシノール酸メチルの三酸化クロム-ピリジンによる酸化物のクロマトグラムの一例を図 2 に示す。区分 1 は成分が同定できなかった。区分 2 はリシノール酸メチルから重クロム酸ナトリウムによる酸化で¹¹⁾得られた 12-ケト-9-オクタデセン酸メチルとの保持時間の比較により、12-ケト-9-オクタデセン酸メチルと認められた。区分 3 はリシノール酸メチル、区分 4 は 9, 12-ケト-9-オクタデセン酸メチルであることが保持時間の一致によって認められた。

図 2 リシノール酸メチルよりの酸化生成物のガスクロマトグラム

表 2 にいろいろな条件下におけるリシノール酸メチルの三酸化クロム-ピリジンによる酸化生成物の組成を示す。この結果は、 -5°C ではヒドロキシル基のケト基への酸化が極めて遅いが、 5°C ではアルコール基のケト基への酸化がかなり起り、 25°C では 9, 12-ケト-10-オクタデセン酸メチルの生成が起こるようになることを示す。リノール酸メチルの酸化の場合と異なり、反応温度を 38°C にまで上げると良い収率で短時間に生成物が得られることが認められた。

3 考 察

6 価クロムによるアリル酸化の機構は、二つの型の可能性があ

10) J. Nichols, E. Schipper, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5705 (1958).

11) G. W. Ellis, *J. Chem. Soc.*, 1950, 9.

る。第一の型では水素原子（またはヒドリドイオン）がアルケンから引きぬかれてアリルラジカル（またはカルボニウムイオン）ができ、最終的には不飽和ケトンに変化する。第二の型では二重結合の酸化でケトール誘導体ができ、脱離反応により二重結合が生成し不飽和ケトンに変わる¹²⁾。最近 Wiberg らは ¹³C 標識シクロヘキセンを氷酢酸中で無水クロム酸で酸化し、下記の A の反応生成物ができることを認め、第一の型の機構で反応が起っているとした。

三酸化クロム-ピリジンを用いてオレフィンを酸化した場合の反応機構については文献に記載がないようである。この試薬によるリノール酸メチルの機構 A と機構 B による酸化の生成物を考えると下記ようになる。

この研究では表 1 の生成物組成で示されるように主生成物は共

役ジエン酸メチルであることが認められ、B のケトール機構による生成物 (2) もしくは (2) よりの酸化生成物は存在したとしても多量ではないので、この場合にも反応は主に機構 A で起っていると考えられる。

リノール酸メチルの酸化で副生する共役トリエンは中间体からの水素原子、またはプロトン引きぬぎにより生成すると考えられる。

実験で認められた共役トリエン酸メチルの二重結合位置 8, 10, 12 および 9, 11, 13 は上の反応機構を支持する。

リシノール酸メチル酸化についてもつぎのような前記の反応機構 A による酸化が考えられる。

この実験による共役ケトジエン酸メチル製取法は直接リノール酸メチルから一段階で比較的良好な収率で得られる特長がある。このものを製取する他の方法は、リノール酸メチルを自動酸化して得られるヒドロペルオキシドを水素化ホウ素ナトリウムで還元してヒドロキシ酸メチルにし、つぎに酸化して共役ケトジエン酸メチルにする方法であるが、反応段階が多くて労力を要し、しかも収率は良くないと考えられる。天然物では Dimorphotheca 油に 9-ケト-トランス, トランス-10, 12-オクタデカジエン酸が少量含有されることが報告されているが⁷⁾, 原料の入手および分離は容易でない。

(1966 年 11 月, 日本化学会東海支部研究発表会で発表)

- 13) K. B. Wiberg, S. D. Nielson, *J. Org. Chem.*, 29, 3353 (1964).

12) K. B. Wiberg "Oxidation in Organic Chemistry Part A", p. 108, Academic Press, New York (1965).