領域が異なることは広く認められているが、Smith ら⁹⁾および Coburn ら¹⁰⁾は水酸基相互の間で水素結合をつくった場合その結合方式によりつぎのように吸収波長に差が現われることを確認した。

図1の10-オキシステアリン酸の水酸基の吸収波長からみると、結晶状態における炭素鎖の中間にある水酸基は隣接分子の水酸基と水素結合をつくり、さらにそれが長鎖状に連なっている図7に示した模型がえられる。もしこの10-オキシステアリン酸が水酸基のないステアリン酸と自由に入りまじった混晶をつくった場合、これを炭素鎖方向から見たときのモデルとして図8を考えると、水素結合ができるためには水酸基が結合しうる隣接位置に10-オキシステアリン酸分子がなければならないため、全体としての水素結合している水酸基の量は混合試料中のオキシ脂肪酸の濃度の2乗に比例して増減を示すと考えられ、図3に示した定量結果はよくこの推定にあてはまる。しかしそのためには混融急冷物が微視的にもよく混合していることが必要条件であるが図5の混融急冷物のX線回折図型が濃度の変化にかかわらず変化しないことはその裏付けとなる。結局10-オキシステアリン酸は図7の模型に示したように、水酸基は隣接分子の水酸基と長鎖状に連なる水素結合をつくる結晶構造を持ち、ステアリン酸より融点が高い原因の一部を説明するものと考えられる。

終りに本報告に関して御校閲くださされ、御教示いただいた本学武内次夫教授に御礼申し上げる。また測定にさいし御協力いた

- 9) F. A. Smith, E. C. Creitz, *J. Research Natl. Bur. Standards* **48**, 145 (1951).
 10) W. C. Coburn, Jr., E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1318 (1958).

(第2報)¹⁾ D-12-オキシステアリン酸

D-12-オキシステアリン酸の水酸基の伸縮振動によるIR吸収はOH...OH型水素結合をしている水酸基の吸収領域よりはるかに低振動数側に現われ、プロトン受容体としてさらに電気陰性度の高いカルボキシル基が当然考えられる。ステアリン酸との混融急冷試料による水素結合している水酸基の定量結果はD-12-オキシステアリン酸の濃度に比例し、混融物は混晶をつくっていないと考えられ、これは結晶構造がステアリン酸と異なるためであろうと推定され、また混融急冷試料のX線回折、その他の方法によりこの推定が確認された。

1 緒 言

D-12-オキシステアリン酸は他の種々の脂肪酸と異なり、種々の溶媒中から再結晶をする場合、長鎖脂肪酸特有のリン片状結晶として析出しないで、多くの場合塊状になって分離するか、または無極性溶媒の場合にはしばしばゲル状になってかたまる場合が多い。これはD-12-オキシステアリン酸の持つ水酸基がつくる分子間水素結合が原因となって特殊な結晶構造をつくり、その構造が三次元的に発達しやすいことが原因となっているものと考えられる。

図7 10-オキシステアリン酸結晶構造模型図

図8 10-オキシステアリン酸混晶模型図

いた鉄道技術研究所河野通郎、青山芳夫両技師に厚く感謝する。
 (1958年11月、油脂討論会(一部)講演)

D-12-オキシステアリン酸およびその誘導体を潤滑目的に使用する場合、この物質の持つ独自の構造粘性が有用な役割をはたしているのであるが、それらの性質を支配していると考えられる分子間水素結合に関する知見はO'Connor ら²⁾がその可能性を推定したにとどまり、基礎的な研究がまだなされていない。本研究ではD-12-オキシステアリン酸の結晶状態における分子間水素結合の方式とその結果考えられる結晶構造をIRスペクトルおよびX線回折の測定結果から考察した。

2) R. T. O'Connor, C. H. Mack, E. F. Dupré, W. G. Bickford, *J. Org. Chem.* **18**, 686 (1953).

1) 前報(第1報)、中島、外山、日化 **81**, 1472 (1960).

2 実 験

2.1 試 料

D-12-オキシステアリン酸の製取には市販品(シカ印)をメチルエステルに変えてメタノールから再結晶で精製し, つぎに常法によって遊離酸にしてベンゼンに溶解し, 水分を完全に除くためベンゼンを一部蒸留して留出液に完全に白濁がなくなつてから放冷析出させた。mp 79.5°~79.8°C (文献値 80°C), $[\alpha]_D^{25} = -0.40$ (ピリジン), アセチル値 162.5 (計算値 163.8)。真空昇華法でさらに精製した試料も融点, IR スペクトルで差を認めなかった。メチルエステル mp 57.0°~57.3°C (文献値 57.5°C)。混融急冷試料は 10-オキシステアリン酸の場合りと同様に製取した。

2.2 IR スペクトル

測定装置および操作は 10-オキシステアリン酸の場合と同様である。図1は D-12-オキシステアリン酸およびそのメチルエステルの IR スペクトルを示す。2500~3000 cm^{-1} の範囲は臭化カリウム錠剤法による点も同じである。水酸基による吸収は, 10-オキシステアリン酸の場合にも現われた 3300 cm^{-1} 付近の吸収は弱まり, かわりに 3190 cm^{-1} に強い吸収がある。メチルエステルの吸収はこれと相当に差があり, 同図に示したように 3190 cm^{-1} の吸収はほとんど 3300 cm^{-1} 付近に移ったと考えられる。つぎに 10-オキシステアリン酸のときと同様ステアリン酸との混融急冷試料中の水素結合している水酸基量を 3300 および 3190 cm^{-1} それぞれの吸収強度から定量し, 結果を図2に示した。

—: D-12-オキシステアリン酸
: D-12-オキシステアリン酸メチル

図1 D-12-オキシステアリン酸とそのメチルエステルの IR スペクトル

●: 3190 cm^{-1} について定量
 ○: 3300 cm^{-1} について定量

図2 水素結合水酸基定量結果

3190 cm^{-1} の吸収は濃度によく比例した結果を示すが, 3300 cm^{-1} はやや2乗の曲線の方へのずれが現われている。

2.3 X線回折測定

装置は 10-オキシステアリン酸の場合と同じでやはり Ni フィルターにより $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し主として長面間隔を測定した。

図3 D-12-オキシステアリン酸のX線回折図

図3は 100% D-12-オキシステアリン酸からえた回折線図で長面間隔として 16.5 Å をえた。D-12-オキシステアリン酸メチルの回折線図は一般の脂肪酸に共通な形を示し, 測定の結果長面間隔として約 45.3 Å をえているので, これに対し図3の D-12-オキシステアリン酸の回折線図が特有の形を示すのは, この酸はメチルエステルに変えると消失するある独自の結晶構造を持つことを推定させる。脂肪酸分子中の個々のメチレン基の隣接分子のメチレン基との間の振動の相互作用を表わす³⁾と考えられる 720 cm^{-1} 付近の IR 吸収の形は D-12-オキシ, 10-オキシ, さらにステアリン酸いずれも大差がなく (これらの吸収については別に報告する), 脂肪酸炭素鎖と直角方向の配列に関して D-12-オキシステアリン酸だけが独自の状態にあるとは考えられない。混融急冷試料の回折線図を図4に示す。あきらかにステアリン酸の結晶構造と D-12-オキシステアリン酸の結晶構造の両者が共存していることを示している。

A: 78%, B: 51%, C: 20% D-12-オキシステアリン酸

図4 D-12-オキシステアリン酸混融急冷物のX線回折図

2.4 混融急冷物の融点

図5 (次頁) に混融急冷試料の融点測定結果を示す。混融急冷の操作を多数回くりかえしたにもかかわらず明確な融点がえにく

3) J. M. Martin, *Spectrochim. Acta* 12, 12 (1958); D. Chapman, *J. Chem. Soc.* 1957, 4489; G. R. Lampe, *Kolloid. Z.* 162, 140 (1959).

図5 D-12-オキシステアリン酸
混融急冷物の融点

く、融け始めと終りの温度差が大きく、Swern
ら⁴⁾の解釈にしたがえば均一な構造をつくりに
くいことを示している。

3 実験結果の考察

D-12-オキシステアリン酸の水酸基の伸縮振動による赤外線吸収が $\text{OH}\cdots\text{OH}$ 型の水素結合で通常見られる波数より低振動数の 3190 cm^{-1} に吸収を現わすことから、プロトン受容体として水酸基より電気陰性度の高い原子団を考える必要がある。またこの酸のメチルエステルが 3190 cm^{-1} に強い吸収を示さず、同時に X 線回折の結果も通常のスチアリン酸型の回折図を示す構造に変わったなどの点から、D-12-オキシステアリン酸の結晶構造の模型として図6が考えられる。この構造はX線回折から得た長面間隔 $16.5\text{ \AA}$ の数値にもよく適合している。また D-12-オキシステアリン酸の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動による 1700 cm^{-1} の吸収はスチアリン酸または 10-オキシステアリン酸の場合のような左右対称の吸収の形をとらないで、つねに高振動数側にやや広がった吸収（肩が現われるほど強くない）になる。これも水酸基がカルボキシル基内の電子分布に影響を与えたためと解釈できる。

このようにスチアリン酸とまったく結晶構造を異にしているため 2 種の酸が均一にまじり合った混晶をつくることがむずかしく、混融急冷試料の水素結合している水酸基の定量で 3190 cm^{-1}

4) D. Swern, L. P. Witnauer, J. B. Brown, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.* **32**, 539 (1955).

図6 D-12-オキシステアリン酸結晶構造模型図

つまり $\text{OH}\cdots\text{COOH}$ 型の強い水素結合はほとんど切断されることなく保持され、同時にスチアリン酸がこの構造中に混入してきても、やはりスチアリン酸分子の持っているカルボキシル基と結合できるため、D-12-オキシステアリン酸の濃度によく比例した定量結果が現われたのであろう。 3300 cm^{-1} の吸収は部分的につくられていると考えられる $\text{OH}\cdots\text{OH}$ 型水素結合の構造があることを示しているが、この場合は水酸基のないスチアリン酸分子の混入により隣接位置に水酸基がならぶ確率が急激に減少するため、2 乗の曲線へのずれが現われていると考えられる。ただし、この吸収は 3190 cm^{-1} の吸収の肩になり、またあまり吸収も強くないので精度は良くない。

D-12-オキシステアリン酸の上述の分子間水素結合の模型は、この分子配列が三次元的に発達しやすく、高分子化合物的な物性を示す原因をよく説明するもので、特有のゲル化傾向とか、あるいは潤滑剤として使用する D-12-オキシステアリン酸リチウム塩グリース (3320 および 3240 cm^{-1} に吸収を持つ) の特有の物理的安定性に直接関連すると考えられる。

終りに本報告に関して御校閲ください、御教示いただいた本学武内次夫教授に御礼申し上げます。また測定にさいし御協力いただいた鉄道技術研究所河野通郎、青山芳夫両技師に厚く感謝する。
(1958 年 11 月、油脂討論会 (一部) 講演)

アミノアルコール類と酸イミド類との縮合反応 (第5報)¹⁾

エチレン基に分枝のある *N,N*-ジ置換アミノエタノール類と酸イミド類との縮合反応

(昭和35年3月28日受理)

中 島 和 雄†

一般式 A であらわされる *N,N*-ジ置換アミノアルコール類は酸イミド類と 180°C 以上に加熱せられると脱水して縮合体 A' をつくり、これを加水分解すれば相当するジアミン誘導体 A'' となることを、 β -ジメチルアミノイソプロパノール、 β -ジエチル

† 帝国化学産業株式会社京都工場、京都市中京区壬生賀陽御所町

1) 前報 (第4報)、中島、日化 **81**, 1129 (1960).

nium salts at the room temperature. The products are readily soluble in water and their aqueous solutions possess cationoid surface active properties.

VII. Reactions of Grignard Reagents with Triphosphonitrilic Chloride (pp. 1457~1459)

The reactions of triphosphonitrilic chloride with grignard reagents prepared from alkyl and aryl halide are described. Replacement of chlorine atom of triphosphonitrilic chloride by alkyl or aryl group and the properties of the products are discussed. The yield of the products was not good. The products were crystalline substances of high melting point (above 300°C) or viscous and undistillable liquids.

Kogakuin University; Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1459~1465 (1960)

Polarographic Study of Nicotinic Acid Derivatives. II. Reduction Waves of some 3-carbamoyl-1-alkylpyridinium halides

by Jun-ichi NAKAYA

Polarographic reduction has been examined of several 3-carbamoyl-1-alkylpyridinium halides (alkyl=methyl, propyl, benzyl, halogen=Cl, I), which are considered to be model compounds of coenzyme(I). They give one or two well defined diffusion controlled waves which cover the pH range 3.8~10.3. Half wave potential of the first wave of them is independent of pH (from 3.8 to 10.3), whereas that of the second wave depends upon pH (from 8.9 to 10.3). At pH 8.9 the reduction proceed through two processes, both of which are one-electronic. It has been confirmed by controlled potential electrolysis and by ultraviolet spectrum that the polarographic reduction of 3-carbamoyl-1-benzylpyridinium chloride gives *N*-benzyl-*o*-dihydronicotinamide at pH 8.9, whereas the chemical reduction gives the *p*-compound. An evidence has also been shown that highly stable semiquinones are formed in the polarographic reduction.

Department of General Chemistry, University of Osaka Prefecture; Sakai-shi, Osaka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1465~1470 (1960)

Styrene Derivatives. VIII. The Reaction of β -Bromostyrene with Formaldehyde in Acidic Media—Configurations of 4-Phenyl-5-bromo-1,3-dioxanes and their Derivatives

by Akira TERADA

The reaction of β -bromostyrene with paraformaldehyde in an acidic medium gave, besides a small amount of $C_{10}H_{11}BrO_2$ (II), m.p. 75~76°C as a by-product, 4-phenyl-5-bromo-1,3-dioxane(I), b.p. 120~123°C/3 mmHg. (A. Terada, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 606 (1960)). By the amination of (I), *dl*-threo-4-phenyl-5-amino-1,3-dioxane (III), HCl salt (IV), m.p. 222°~222.5°C, dichloroacetamide(V), m.p. 111.5°C, acetamide(VI), m.p. 103.5~104.5°C, and benzamide(VII), m.p. 93.5~94.5°C, was produced with Walden inversion. The acetolysis of (VI) and (VII) with acetic anhydride using zinc chloride as a catalyst followed by hydrolysis in an alkaline medium gave *dl*-threo-1-phenyl-2-acetamido-1,3-propanediol and *dl*-threo-1-phenyl-2-benzamido-1,3-propanediol respectively. The acetolysis of (I) with acetic anhydride-acetic acid using sulfuric acid as a catalyst followed by

hydrolysis in a dilute sulfuric acid-acetone solution gave *dl*-erythro-1-phenyl-2-bromo-1,3-propanediol, m.p. 62.5~63.5°C, which proved that (I) was *dl*-erythro-4-phenyl-5-bromo-1,3-dioxane. This result leads to a conclusion that the mode of the addition of formaldehyde to *trans*- β -bromostyrene is a *cis* type. The acetolysis followed by the hydrolysis of (II) gave *dl*-threo-1-phenyl-2-bromo-1,3-propanediol, m.p. 86~87°C. (II) is therefore, *dl*-threo isomer of (I). This formation is owing to the existence of *cis*- β -bromostyrene in the starting material, which cannot be removed completely by an ordinary procedure. The formation of (II) as a by-product of (I) is observed even when pure (as confirmed by the refractive index) *trans*- β -bromostyrene was used. This phenomenon is explained to be due to a side reaction, i.e., *trans* addition of formaldehyde to *trans*- β -bromostyrene.

Osaka Industrial Research Institute; Oyodo-ku, Osaka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1470~1471 (1960)

Chemical Studies on Fragrant Components of Chrysanthemum Flowers. IV. On Chrysanthone

by Hiroaki CHIKAMATSU

It has been made clear that a monoterpene ketone, chrysanthone, isolated for the first time by Takahashi in 1933 from flowers of *Chrysanthemum boreale* (*Ch. lavandulaefolium*), is identical with α -thujone.

Institute of Organic Chemistry Osaka; Kita-ku, Osaka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1472~1476 (1960)

Studies on the Intermolecular Hydrogen Bonding of Hydroxystearic Acids. I~II.

by Isokichi NAKAJIMA and Yoshiyuki TOYAMA

I. 10-Hydroxystearic Acid (pp. 1472~1474)

An infrared absorption band in the 3290~3380 cm^{-1} region has been observed of 10-hydroxystearic acid, and assigned to the OH-stretching vibration of hydroxyl group, which is involved in the intermolecular hydrogen bonding of a polymerlike association. Mixed samples of this acid and stearic acid were prepared by quenching of their molten mixtures of various proportions, and the amounts of the hydrogen-bonded OH groups in these samples were determined by the infrared absorption measurement. This was found to be proportional to the square of the concentration of 10-hydroxystearic acid. The X-ray diffractions from these mixed samples were observed. The results indicate that the 10-hydroxystearic acid has a crystal structure similar to that of stearic acid, and that the hydroxyl group at the middle part of carbon chain of each molecule forms a hydrogen bonding with the OH group of the adjacent molecule, resulting in a polymerlike long chain. The behavior of these mixed samples at their melting points indicated that these "mixtures" are solid solutions.

II. D-12-Hydroxystearic Acid (pp. 1474~1476)

The IR-absorption band, due to the OH-stretching vibration of D-12-hydroxystearic acid in its solid state has been observed at 3190 cm^{-1} , i.e. at much lower frequency than the OH-absorption band of the usual

OH...OH type hydrogen bonding. This fact was interpreted as indicating the existence of the hydrogen bonding of the OH...COOH type in the solid state of this acid. A long spacing of 16.5 Å determined from the X-ray diffraction measurements indicated that this acid possesses a crystal structure, quite different from that of usual fatty acid. Mixed samples, prepared by mixing D-12-hydroxystearic acid with stearic acid and by repeated melting and quenching were subjected to the infrared absorption and X-ray diffraction measurements. These measurements indicated that this acid in its solid state has a very characteristic crystal structure, which makes it difficult to form solid solutions with stearic acid. The behavior at their melting points of these mixed samples also showed that D-12-hydroxystearic acid does not form solid solutions with stearic acid. A model for explaining this fact was proposed. This model accounts also for the conspicuous tendency of forming gel and other characteristics of D-12-hydroxystearic acid.

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University; Chikusa-ku, Nagoya, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1476~1482 (1960)

Condensation Reaction of Aminoalcohols with Imides. V. Condensation of *N,N*-Disubstituted Aminoalcohols Having a Secondary or Tertiary Alcoholic Hydroxyl Group with Imides

by Kazuo NAKAJIMA

A secondary alcoholic hydroxyl group of *N,N*-disubstituted aminoalcohols having the general formula [A] was successfully replaced by an imido group to give a codensation product [A'], at temperatures above 180°C, according to the following scheme:

Following compounds (I)~(VIII) was condensed with succinimide and phthalimide and properties of the resulting condensation products were described.

These condensation products was hydrolysed easily to yield the corresponding diamine derivatives, which may be formulated by replacing the hydroxyl group in (I)~(VIII) by amino.

Condensation of aminoalcohols having a tertiary alcoholic hydroxyl group with succinimide or phthalimide were also tried but it was unsuccessful.

Kyoto Works, Teikoku Chemical Industry Co., Ltd.; Nakagyo-ku, Kyoto, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1483~1485 (1960)

Oxidation of Cetane in Liquid Phase. III. Kinetics and Mechanism

by Shin'ichi KAMIO

Oxidation rate of cetane was investigated under 760 mmHg oxygen pressure by observing the volume of oxygen consumed at 140°, 150° and 180°C. The amount of hydroperoxide formed in the oxidation was also determined by means of Nozaki's method. The rate of absorption of oxygen as well as hydroperoxide formation was found to be autocatalytic as was found in the oxidation of lower hydrocarbons. Initial rate of formation of hydroperoxide was deduced according to the generally accepted chain mechanism. From an analysis of the temperature effect upon the rate of oxidation, the activation energy E_2 of the elementary reaction, $\text{RO}_2 \cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{R} \cdot$ was found to be 14.2~16.7 kcal. Autocatalytic nature of the oxidation reaction was interpreted as due to the monomolecular decomposition of hydroperoxide to give $\text{R} \cdot$ which acts as chain carrier. The time dependence of the oxidation during the initial stage was formulated along the reaction scheme given above and it was found that the resulted formula is in accord with the observed rate of oxidation.

Railway Technical Research Institute, J. N. R.; Kunitachi-shi, Tokyo, Japan

Notes

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1485~1486 (1960)

The Synthesis of 1-Bromo-3-ethoxymethylbutane

by Toshio HIZUME, Yoshihiro HIROTSU, Ichiro KAWASAKI and Takeo KANEKO

2-Bromo-3-ethoxypropane was condensed with diethyl malonate. The condensation product, b.p. 87~93°C/1mmHg, was hydrolysed and subsequent decarboxylation gave 3-ethoxymethylbutyric acid (b.p. 108~110°C/6mmHg, 86%). This acid was esterified and then reduced with LiAlH_4 to 3-ethoxymethylbutanol (b.p. 76~78°C/10mmHg, 94%). Bromination of this alcohol with PBr_3 gave 2-Bromo-3-ethoxymethylbutane (b.p. 68~70°C/13mmHg, 86.3%).

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University; Kita-ku, Osaka, Japan

Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1486~1487 (1960)

The Stability Constants of the Rare Earth Metal Chelates with Diethylenetriaminepentaacetic Acid—Lanthanum and Cerium

by Akio IWASE

La or Ce(III) ions, Cd ions and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) were mixed in equivalent moles and the equilibrium concentration of Cd^{2+} was measured for this solution polarographically at pH 5, ionic strength $\mu=0.1$ and at 20°C. The values, $\log K_{\text{La}}=19.35$ and $\log K_{\text{Ce}}=20.10$ were obtained as the stability constants.

Department of Chemistry, Faculty of Liberal Art and Science, Yamagata University; Yamagata-shi, Yamagata, Japan