

キトールの構造に関する研究 : (II)キトールの Oppenauer酸化物

矢野, 友紀
九州大学農学部水産化学第一教室

<https://doi.org/10.15017/23223>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 31 (2/3), pp.49-56, 1976-12. 九州大学農学部
バージョン :
権利関係 :

キトールの構造に関する研究

(II) キトールの Oppenauer 酸化物

矢野友紀

九州大学農学部水産化学第一教室

(1976年6月25日受理)

On the Structure of Kitol

(II) Oppenauer Oxidation Product of Kitol

TOMOKI YANO

Laboratory of Fishery Chemistry, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka 812

緒言

前報ではマスマスペクトルと NMR スペクトルの測定結果からキトールの構造式としてシクロペンタン環構造式を提案した。シクロペンタン環構造式では分子中に1級アルコール基と2級アルコール基が各1個ずつ存在することになる。この点はキトールのエステル化初速度測定によつて既に確認済みではあるが、アルコール基の級数決定はキトールの構造決定上極めて重要な鍵となるので、本報ではキトールを Oppenauer 酸化 (Oppenauer, 1937) して酸化生成物からキトールのアルコール基とその周辺構造を検討した。

実験方法

1. キトールの Oppenauer 酸化

鯨肝油から分離したキトール 2g を 100 ml 容丸底フラスコに秤取し、これに精製シクロヘキサノン 20 ml、乾燥トルエン 20 ml、Al-イソプロポキシド 2g を加え、窒素気流中で2時間煮沸還流した。放冷後 *n*-ヘキサン 200 ml を追加し、3% NaOH 溶液 50 ml を加えて激しく振とうした。水層を捨て、3% NaOH 溶液による洗浄をさらに3回繰り返して、生じた白色沈澱を遠心分離によつて除去した。上澄みの *n*-ヘキサン層を水洗後、芒硝で乾燥し、強活性アルミナ 100g を充填したカラム中に流し込み、まず大量の *n*-ヘキサンを流してトルエン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノン縮合物を溶出除去した。つぎに *n*-ヘ

キサン-エーテル (1:1) 混液を流してキトールの Oppenauer 酸化生成物をカラム中に展開したところ、3つの吸着帯が認められた。最下部の F-I はエーテルで、中間部の F-II はアセトンで、また最上部の F-III は 5% メタノールアセトン溶液で溶出してきた。各部をカラムクロマトグラフィーを繰り返して精製し、最終的に F-I 414 mg, F-II 169 mg, F-III (未反応キトール) 1.105 g を得た。

2. F-I の LiAlH_4 還元

F-I 100 mg を 1.2 ml の無水エーテルに溶かし、これを 5% LiAlH_4 エーテル溶液 0.8 ml 中に絶えず振りまぜながら滴下した。約 30 分間振とうし、少量の水を加えて過剰の LiAlH_4 を分解した。エーテル層をとり、残存白色かゆ状物をエーテル 10 ml ずつでさらに3回洗つてエーテル層を集めた。エーテル層を 10% KOH 溶液 5 ml で3回洗浄し、水洗後芒硝で乾燥、エーテルを留去した。残留物を *n*-ヘキサン溶液とし、強活性アルミナ 20g を使用してクロマトグラフィーを行なつた。最初 *n*-ヘキサン-エーテル混液 (1:1)、ついでアセトンを流して不純物を溶出し去り、最後に 5% メタノールアセトン溶液で F-I 還元物を溶出した。本物質は Carr-Price 試薬 (三塩化アンチモン) によつてバラ色を呈し、溶媒の痕跡を除去するときガラス状となつた。

F-I 還元物の同定のため以下の (a) ~ (c) の実験を行なつた。

(a) UV, IR スペクトルの測定

(b) 熱分解実験: F-I 還元物 21.5 mg を小型ガラス管にとり, サラダ油 2 ml に溶かして管内の空気を窒素ガスで置換後熔融密封し, 200°C, 8 分間加熱した。ついで熱分解生成物を弱活性アルミナ 20 g を充填したカラムで分離した。

(c) 薄層クロマトグラフィー: F-I 還元物とキトールを薄層板 (5×20 cm, Wakogel B-5, 250 μ) 上に重ねてスポットし, 3 種の溶媒系, すなわち *n*-ヘキサン-エーテル (1:1), *n*-ヘキサン-アセトン (5:1), クロロホルムで展開した。

3. F-I, F-II の熱分解実験

F-I 8.3 mg を小型ガラス管に秤量し, サラダ油 0.5 ml を加えて溶解させた。管内の空気を窒素ガスで置換後熔融密封し, 220°C, 12 分間加熱して分解生成物を弱活性アルミナ 20 g を充填したカラムで分離

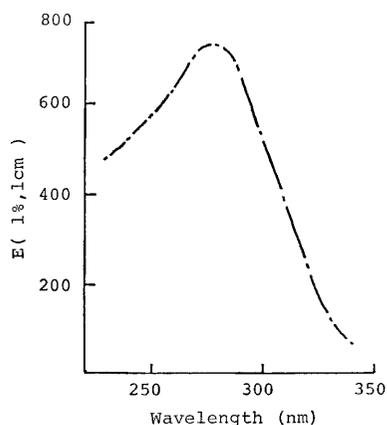


Fig. 1. UV absorption spectrum of Oppenauer oxidation product, F-I.

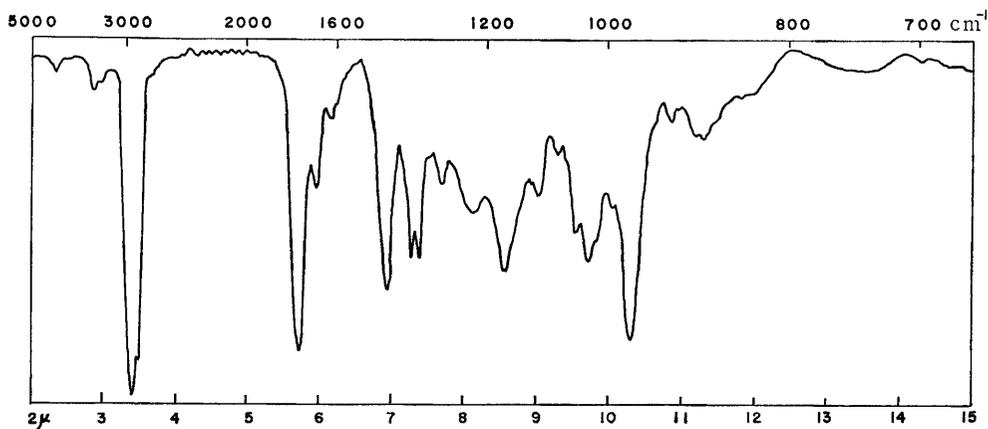


Fig. 2. IR absorption spectrum of Oppenauer oxidation product, F-I.

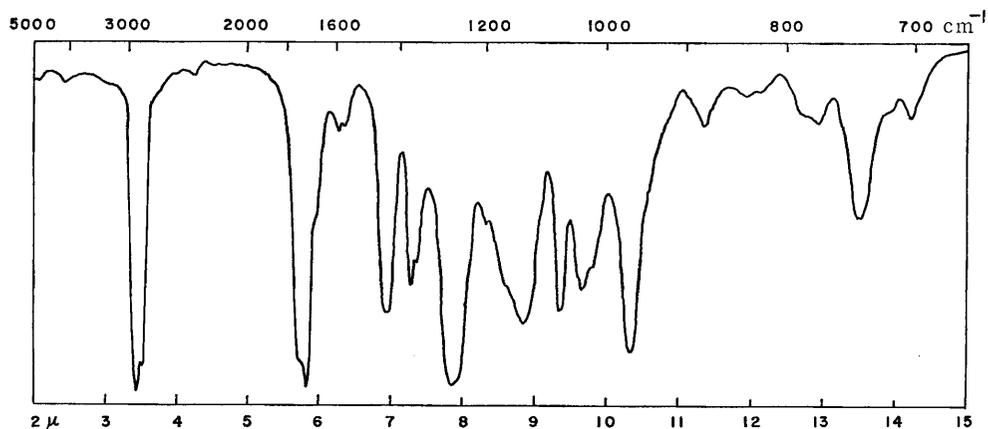


Fig. 3. IR absorption spectrum of F-I palmitate.

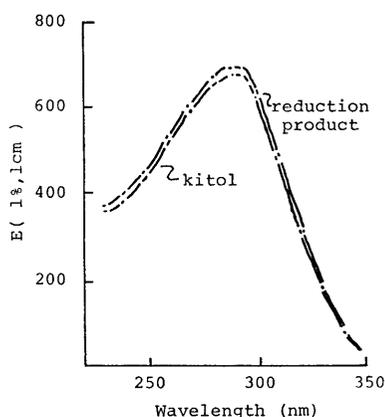


Fig. 4. UV absorption spectra of kitol and LiAlH_4 reduction product of F-I.

した。F-II 16.7 mg についても同様の実験を行なった。

4. ビタミン A アルデヒド

理研ビタミン油K. K. 提供のビタミンAアセテート結晶 0.1 g を常法により鹼化後、 MnO_2 酸化 (勝井・三枝, 1959, 1960) して得た。本物質の Carr-Price 呈色 (三塩化アンチモン) は青緑色, UV スペクトルは λ_{max} 380 nm, $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 380 nm = 1430 で, 純品を $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 381 nm = 1530 (Robeson *et al.*, 1955) とすると純度 93.4% に相当した。

5. UV スペクトルの測定

使用機器は日立分光光度計 EPU-2A 型, 溶媒にはイソプロパノールを使用した。

6. IR スペクトルの測定

使用機器は日立赤外分光光度計 EPI-S 型, 溶媒にはクロロホルムを使用した。

7. NMR スペクトルの測定

使用機器は日本電子 JNM-3H-60 型, 溶媒には四塩化炭素, 内部標準には TMS (テトラメチルシラン) を使用した。

実験結果および考察

Oppenauer 酸化を行なう前に試験的にビタミンAの酸化に利用されている MnO_2 酸化法 (Ball *et al.*, 1948; 勝井・三枝, 1959, 1960) および PbO_2 酸化法 (間瀬, 1963) をキトールに適用して, アルコール基の酸化を試みたがいずれも成功しなかった。キトールはこれらの酸化剤に対して極めて不安定で急速に分解された。Oppenauer 酸化法は反応条件が上記2法より穏和なためか, キトールの分解を伴わなかった。酸化生成物 F-I, F-II について以下詳述する。

1. F-I

F-I は Carr-Price 試薬 (三塩化アンチモン) によつて, はじめバラ色を呈し, その後しだいに黄緑色にかわつた。UV スペクトルは λ_{max} 293 nm, $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 293

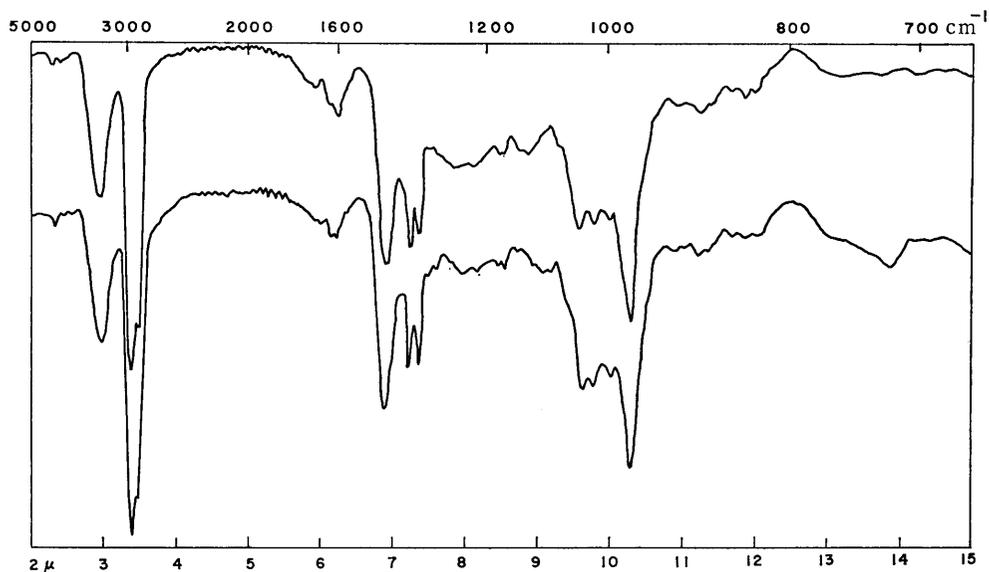


Fig. 5. IR absorption spectra of kitol (upper) and LiAlH_4 reduction product of F-I (lower).

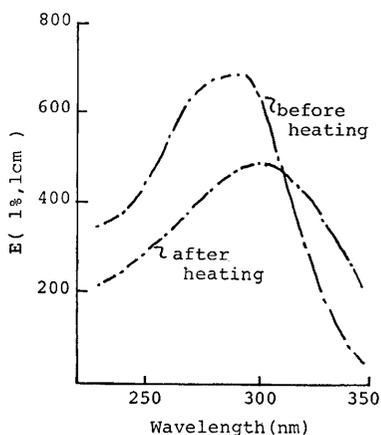


Fig. 6. Thermal decomposition of LiAlH_4 reduction product of F-I.

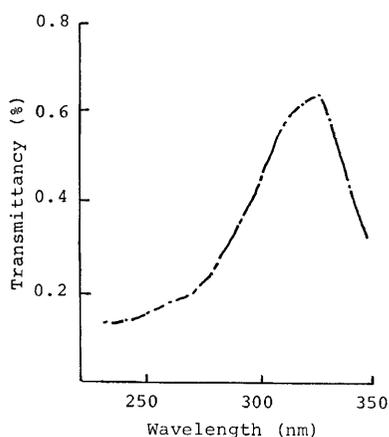


Fig. 7. Vitamin A produced by thermal decomposition of LiAlH_4 reduction product of F-I.

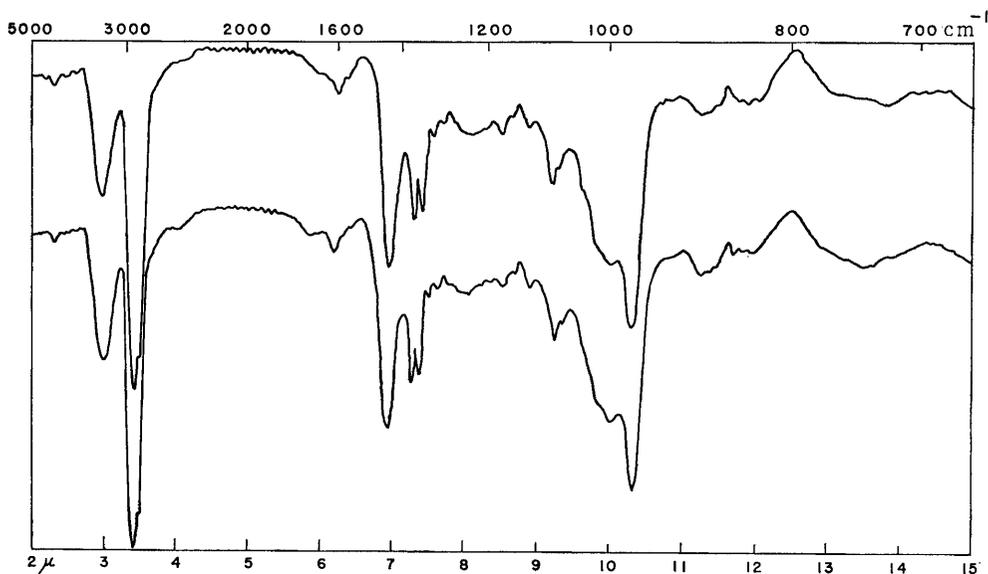


Fig. 8. IR absorption spectra of vitamin A (upper) and a thermal decomposition product of LiAlH_4 reduction product of F-I (lower).

$\text{nm}=731$ で、IRスペクトルに $\nu_{\text{max}} 1750 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が現われており、キトールの2個のアルコール基のうち1個だけが酸化を受けたものであることがわかる (Figs. 1, 2). Figure 3 は常法によつて得た F-I パルミタートの IR スペクトルである。F-I はまた LiAlH_4 還元によつてもとのキトールに戻ることが UV スペクトル (Fig. 4), IR スペクトル (Fig. 5), 熱分解実験 (Figs. 6~8) および薄層クロマトグラフィから確認された。

F-I のカルボニル基は *m*-フェニレンジアミン試薬 (丸田・鈴木, 1957) で呈色しなかつたので、ケトン基と思われたが、この点を確認するために F-I の NMR スペクトルを測定した。アルデヒド基プロトンはカルボニル基によつて強く磁気遮蔽を減少させられるので、極端な低磁場 (τ 0.0~0.7) に特性吸収を示すことが知られている (Pople, 1957). 比較のために測定したビタミンAアルデヒド (Fig. 9) は予想通り、 $\tau -0.03$ に明瞭なアルデヒド基プロトンの吸収を示

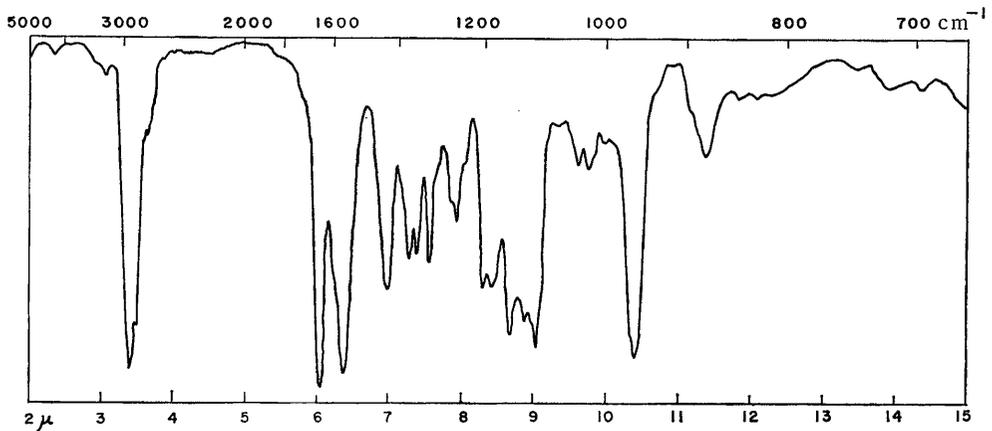


Fig. 9. IR absorption spectrum of vitamin A aldehyde.

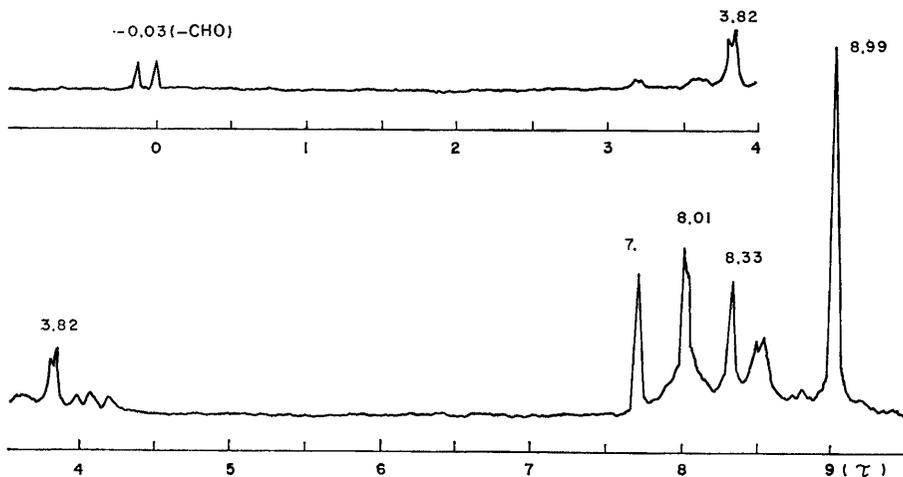


Fig. 10. NMR spectrum of vitamin A aldehyde, NMR spectrum was recorded with Nippon-densi JNM-3H-60, using carbontetrachloride as solvent and tetramethylsilane as internal standard.

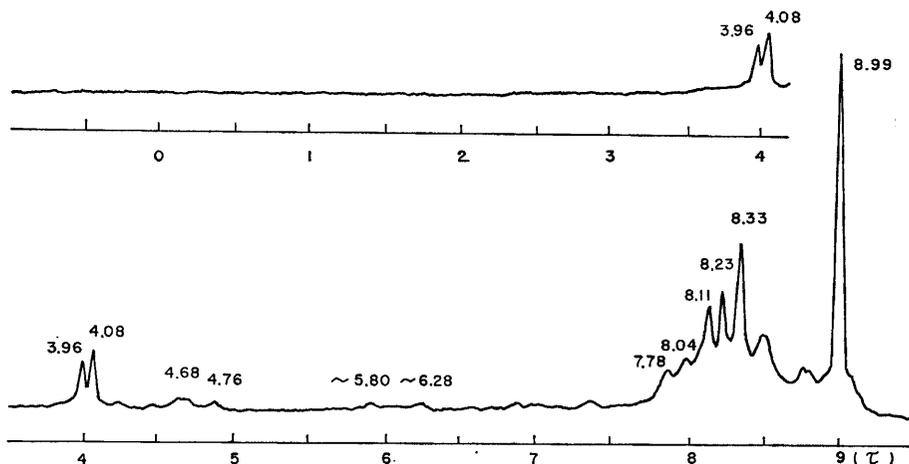


Fig. 11. NMR spectrum of F-I, NMR spectrum was recorded as in the case of Fig. 10.

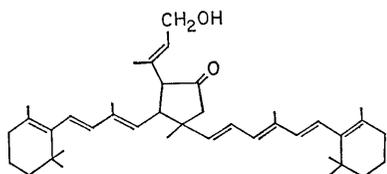


Fig. 12. Molecular structure of F-I.

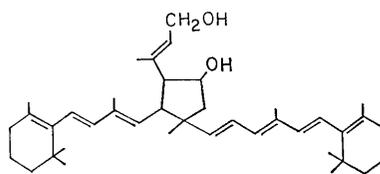


Fig. 13. Molecular structure of kitol (cyclopentane-ring structure).

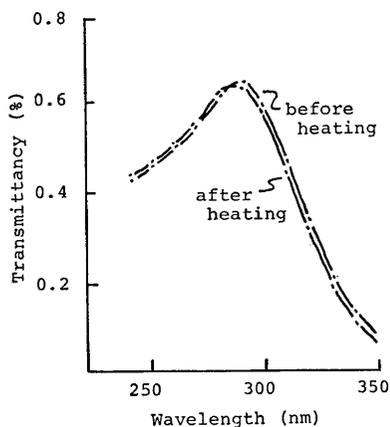


Fig. 14. Thermal decomposition of F-I.

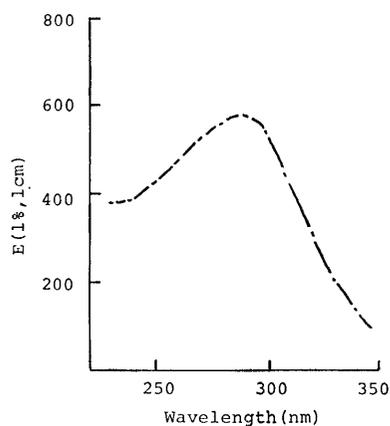


Fig. 15. UV absorption spectrum of Oppenauer oxidation product, F-II.

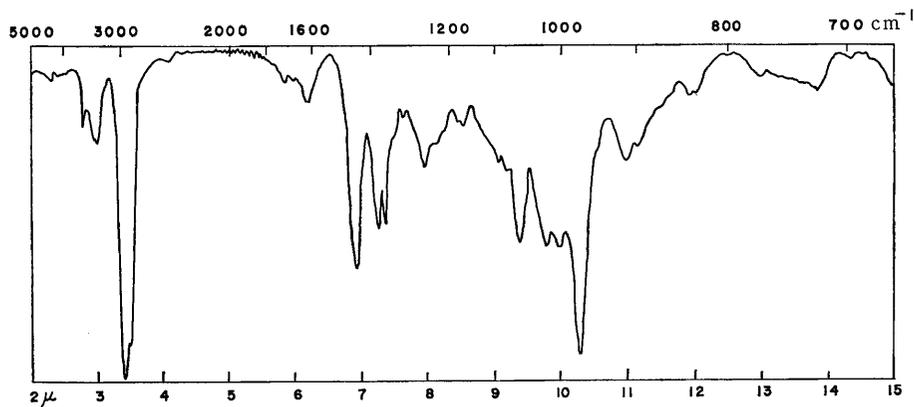


Fig. 16. IR absorption spectrum of Oppenauer oxidation product, F-II.

した (Fig. 10). これに対し, F-I はこの領域に全く吸収を示さなかつた (Fig. 11). したがつて F-I のカルボニル基はケトン基であるといえる. このケトン基は IR スペクトル (Fig. 2) において ν_{\max} 1750 cm^{-1} に吸収を示すので5員環ケトン基 (山口ら, 1961) と考えられる. また NMR スペクトル (Fig. 11) において τ 7.78 にみられるシグナル (2H) はア

ルコール基の酸化によつて生じた活性メチレン基プロトンの吸収 (Nukada *et al.*, 1963) と推定される. これらの結果は, F-I の構造を Fig. 12, したがつてキトールの構造式を Fig. 13 (シクロペンタン環構造式) と考えることによつて説明できる.

F-I は Fig. 14 に示すように熱分解実験においてほとんど熱分解を受けなかつた. 加熱後のアルミナカ

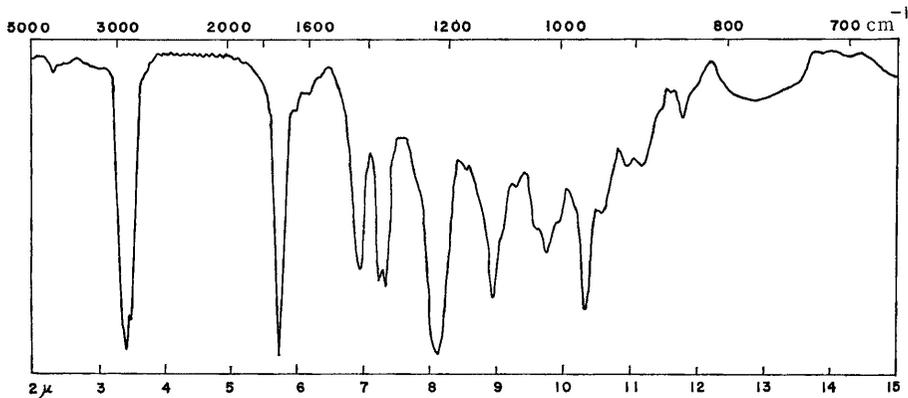


Fig. 17. IR absorption spectrum of F-II acetate.

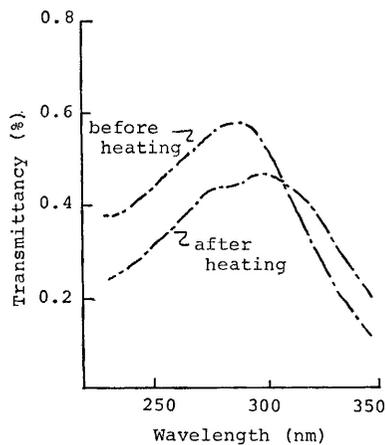


Fig. 18. Thermal decomposition of F-II.

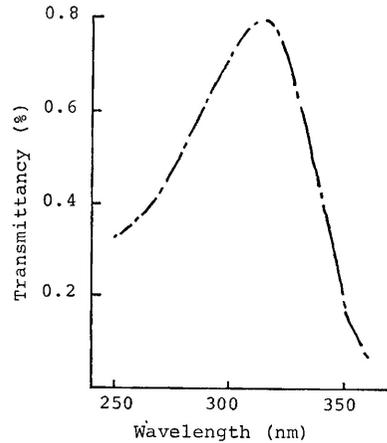


Fig. 19. UV absorption spectrum of a substance produced by thermal decomposition of F-II.

ラムクロマトグラフィーによつてもこのことが確認された。キトールと比較して、F-I が熱に対してはるかに安定なことは興味深い。

2. F-II

F-II は Carr-Price 試薬 (三塩化アンチモン) によつて、はじめバラ色を呈し、その後しだいに黄緑色にかわる点で F-I に類似していた。UV スペクトルは λ_{\max} 293 nm, $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 293 nm = 571 であつた (Fig. 15)。IR スペクトル (Fig. 16) から本物質はアルコール基 1 個をもつのみでカルボニル基はもたないことがわかる。Fig. 17 は常法によつて得た F-II アセタートの IR スペクトルである。Oppenauer 酸化は時として脱水を伴うことが知られているので、F-II はキトールの脱水物と考えられる。

F-II は熱分解実験において UV スペクトルの λ_{\max}

が 300 nm 付近に移動した (Fig. 18)。アルミナラムクロマトグラフィーによつて熱分解生成物を分離したところ、ビタミン A は見られず、 λ_{\max} 310 nm, Carr-Price 呈色が青緑色の物質が得られた (Fig. 19)。本物質についてはこれ以上追究しなかつた。

摘 要

キトールを Oppenauer 酸化し、キトールのアルコール基 1 個が酸化を受けた物質 (F-I) を得た。本物質は LiAlH_4 還元によつてもとのキトールに戻つた。F-I のカルボニル基は NMR スペクトルにおいてアルデヒド基プロトンの特性吸収を示さず、したがつてケトン基であることがわかつた。このケトン基は IR スペクトルにおいて 1750 cm^{-1} に特性吸収を示すので 5 員環ケトン基と考えられた。また NMR ス

ペクトルにおいて τ 7.78 に新たに生じたシグナル (2H) はアルコール基の酸化によつて生じた活性メチレン基プロトンの吸収と推定された。これらの結果はいずれもキトールの分子構造がシクロペンタン環構造 (矢野, 1976) であることを示唆している。

文 献

- Ball, S., T. W. Goodwin and R. A. Morton 1948 Studies on vitamin A. 5. The preparation of retinene₁ — vitamin A aldehyde. *Biochem. J.*, **42**: 516-523
- 勝井五一郎・三枝礼子 1959 ビタミンA-アルデヒドに関する研究 (I) 天然ビタミン油よりビタミンA-アルデヒド生成条件の検討. *ビタミン*, **18**: 10-15
- 勝井五一郎・三枝礼子 1960 ビタミンA-アルデヒドに関する研究 (II) ビタミンA-アルデヒドの結晶化とその性状. *ビタミン*, **19**: 33-37
- 間瀬泰男 1963 ビタミンとレチネンの相互転換. *ビタミン*, **22**: 133-137
- 丸田銓二郎・鈴木義仁 1957 アルデヒドと *m*-フェニレンジアミンとの反応. *日化*, **78**: 1604-1608
- Nukada, K., O. Yamamoto and T. Suzuki 1963 Graphic representation of proton chemical shifts. General consideration and methyl and methylene groups. *Analyt. Chem.*, **35**: 1892-1898
- Oppenauer, R. V. 1937 Dehydration of secondary alcohols to ketones. I. Preparation of sterol ketones and sex hormones. *Rec. Trav. Chim.*, **56**: 137-144
- Pople, J. A. 1957 The theory of chemical shifts in nuclear magnetic resonance. II. Interpretation of proton shifts. *Proc. Roy. Soc.*, **239**: 550-556
- Robeson, C. D., W. P. Blum, J. M. Dieterle, J. D. Cawley and J. D. Baxter 1955 Chemistry of vitamin A XXV. Geometrical isomers of vitamin A aldehyde and an isomer of its α -ionone analog. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**: 4120-4125
- 矢野友紀 1976 キトールの構造に関する研究 (I) キトールの単離と機器分析. *九大農芸誌*, **31**: 41-47
- 山口正雄・林雄二・松川貞央 1961 カルボニル化合物の赤外吸収スペクトルにおける $\nu_{C=O}$ の近似値の簡易算出法. *分析化学*, **10**: 1106-1113

Summary

One of two alcohol groups of kitol was oxidized by Oppenauer oxidation. A study of a carbonyl group of this oxidized kitol (F-I) has been made by NMR spectrum (Fig. 11). It was found that the carbonyl group is ketonic one indicating the presence of secondary alcohol group in kitol. The IR and NMR spectra of the oxidized kitol suggest that this ketone group is located in a five-membered ring, and that there exists an active methylene adjacent to the ketone group (Fig. 11). It was also demonstrated that the oxidized kitol is almost quantitatively reduced to kitol with LiAlH_4 .