

原 報

1. 有機酸塩の脱カルボキシル化の研究

豊 田 龍 之 助

Study on Decarboxylation of Organic Salt. Part I.

Ryonosuke Toyoda.

This research was carried out, for the purpose of enlightening the mechanism of decarboxylation reaction, on some aliphatic acids and aromatic metallic salts, especially alkaline metals, in investigating the behavior of the reaction products and decomposing reaction, under vacuum as high as 4 mmHg and at possible low thermal decomposition temperature.

Following is one part of my experiments.

有機酸が低級のものであるならば反応生成物たる Ketone, Aldehyde 或いは炭化水素は、常温で瓦斯体、或いはやゝ高温で容易に氣化するものであるから、常圧下で実験しても反応系の氣圧上昇を検して反応の開始を知る事が出来るが、中級以上の有機酸の場合に於て、生成物の氣化性が低い爲にかゝる実験法は必ずしも結果に正確を期し難い。又之等生成物が高温に於て二次的分解を受ける⁴⁾。従つて反応結果の複雑性を避ける爲に速かに之を高温圏から退去させる必要がある。それで減圧下で実験を行い、反応系の氣圧変化を測定し反応開始点を求める。

各実験の減圧程度の多少の相違は分解開始温度に大きな影響を興えるものと思われぬから、此の方法に依つて測定された温度を互いに比較され得べきものとする。

反應容器はテックス硝子製、内径1.5 吋、内容30c.cm. にて、高温水銀寒暖計を挿入する内管を有し、側管に依りて受器を経て水銀氣圧計に連絡更に硝子閉閉栓により減圧油ポンプと接続する。加熱は電氣炉に由る。電流の調節により出来るだけ温度の上昇を緩除に且つ均一ならしめる。試料の使用量は普通1~2瓦程度であつて、挿入する高温寒暖計の水銀部を充分覆うに足らしめる。反應容器に試料を封入後、全装置を4~5m.mHg に減圧し、室温に放置して圧力の変化無きを確認後加熱し始め、温度、圧力を記録して分解温度を決定する而して後に其の温度附近に於て生成した瓦斯或いは溜出物を分析する。

本実験に使用した酸類は第1表に列挙した様な性状を有するもので、何れも最純市販或い

わ自家合成品を附記した方法で精製したものであり、其の塩類は第2表の如くである。

塩類の製法は酸の水溶液又わ酒精溶液を、Phenolphthalein 示指薬を用ひて中和する。Phenolphthalein の示指範囲 (p.H 8.2 無色—p.h 10.4 赤色) を考慮し、常に極く微量の遊離酸が残るものを濃縮し析出した塩類を酒精及び Benzene で洗滌後、3~4m.mHg 下に 120°C 迄で重量に変動無き迄に乾燥する。

Table 1

Acids	Method of purification	boiling point	melting point
Formic Acid	Distillation		
Acetic Acid	〃	118°C	
Propionic Acid	〃	141°C	
Butyric Acid	〃	164°C	
Isobutyric Acid	〃	155°C	
Valeric Acid	〃	187°C	
Isovaleric Acid	〃	176°C	
Caproic Acid	〃	205°C	
Enanthic Acid	〃	223—4°C	
Caprylic	〃	237—8°C	
Capric Acid	〃	268—70°C	31—2°C
Lauric Acid	Vacuum distillation and recrystallization from Alcoholic solution		44°C
Palmitic Acid	〃		55—6°C
Stearic Acid	〃		69—70°C
Benzoic Acid	〃		122°C
Phenylacetic Acid	Synthesized from Benzylcyanide ¹⁾		76—7°C
Hydrocinnamic Acid	Treated Cinnamic Acid by Na-amalgam ²⁾	279—80°C	47—8°C
Trimethylacetic Acid	Synthesized from Pinacolin ³⁾	163—4°C	35°C

Table 2

Salts	Preparation
HCOONa	HCOOH+NaO
(HCOO ₂)Ca	HHCOOH+Ca
CH ₃ COONa	OCH ₃ COOH+NaOH
CH ₃ COOK	CH ₃ COOH+KOH
(CH ₃ COO) ₂ Ca	CH ₃ COOH+CaO

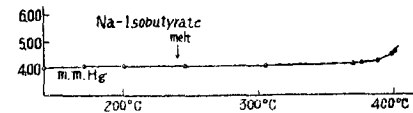
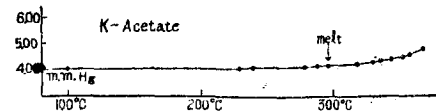
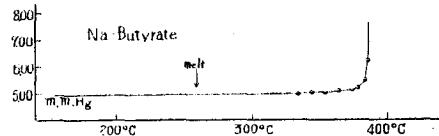
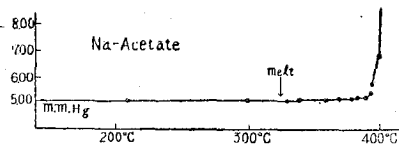
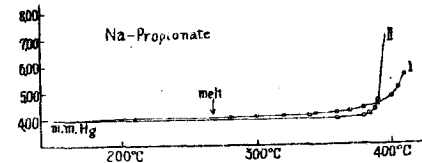
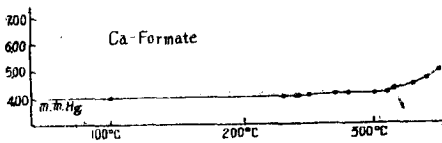
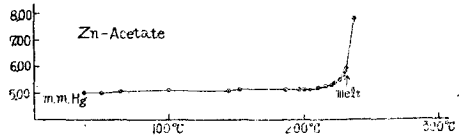
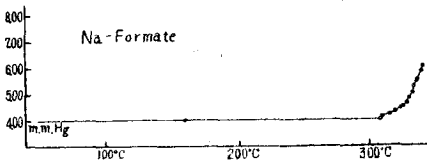
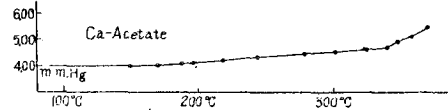
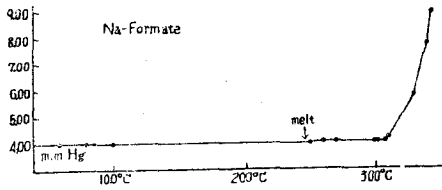
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	Mercks' sproduct
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	〃
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{NaOH}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{NaOH}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Ca}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{CaO}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COONa}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]_2\text{Ca}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} + \text{CaO}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH} + \text{NaOH}$
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}]_2\text{Ca}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH} + \text{CaO}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH} + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH} + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{CaO}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Alcohol}] + \text{NaOH}$
$(\text{CH}_2)_3\text{C.COOONa}$	$(\text{CH}_2)_3\text{C.COOH} + \text{NaOH}$

単一塩の熱分解

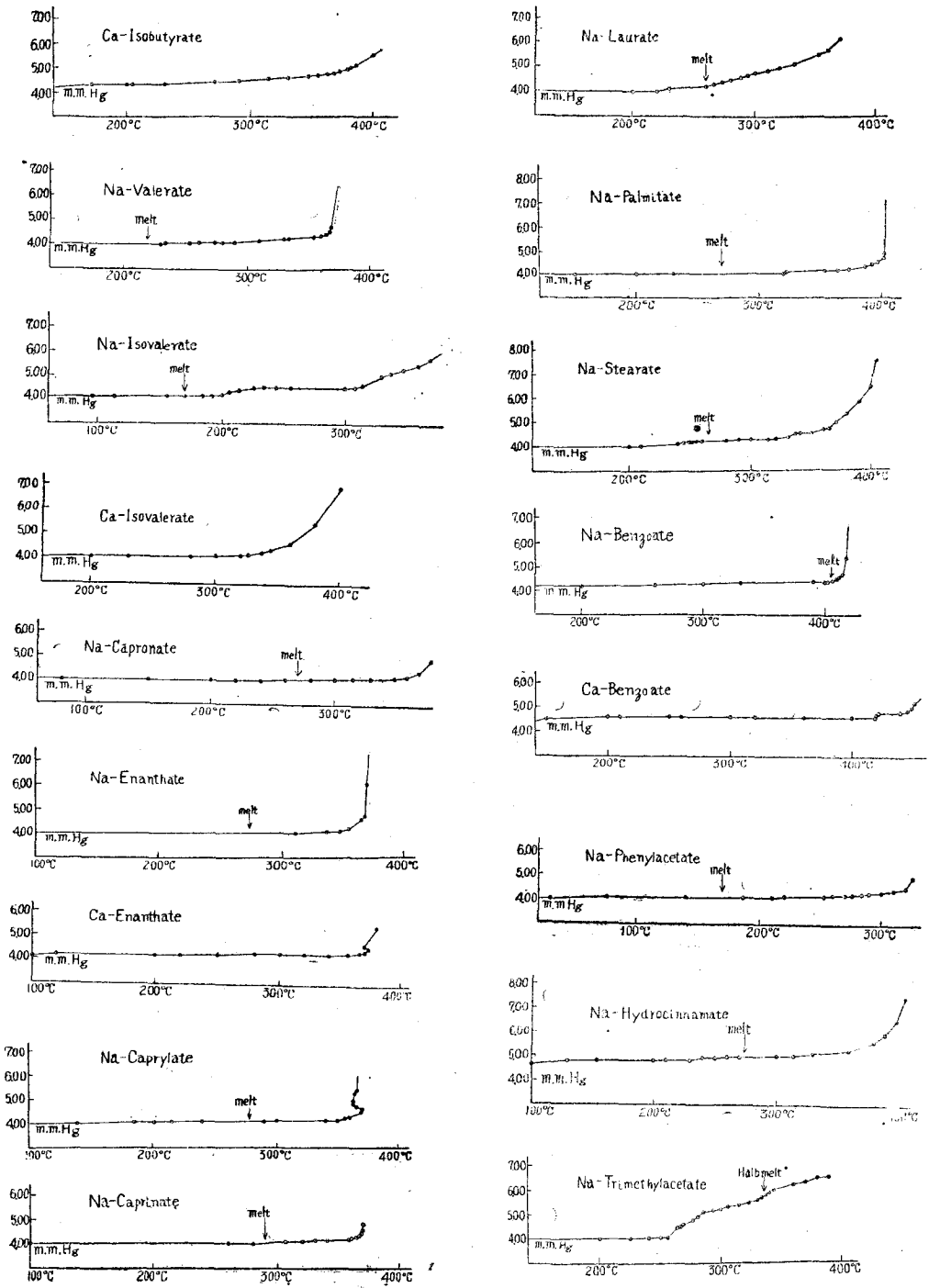
(Salts)	(fusing temp)	(Decomp. temp)	(Products)
HCOONa	245°C	310°C	gas. Formaldehyds *
$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$		315°C	gas. Formaldehyde *
CH_3COONa	324°C	394°C	Acetone *
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$		350°C	Acetone *
CH_3COOK	298°C	340°C	Acetone *
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	232°C	230°C	Acetone *
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}^{27)}$	170°C	190°C	Acetone ²⁷⁾ *
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$	268°C	385°C	Diethyl ketone ⁵⁾ *
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$	260°C	385°C	Dipropyl ketone ⁶⁾ *
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$	240°C	385°C	Diisopropyl keton ⁷⁾ ○
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2\text{Ca}$		385°C	Diisopropyl ketone ○
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COONa}$	220°C	365°C	Valerone ⁸⁾ ○
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COONa}$	170°C	320°C	Isovalerone ⁹⁾ ○
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}]_2\text{Ca}$		382°C	Iiovalerone ○
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$	270°C	360°C	n-Caprone ¹⁰⁾ ○

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COONa}$	275°C	358°C	Enanthone ¹¹⁾	<input type="checkbox"/>
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}]_2\text{Ca}$		370°C	Enanthone	<input type="checkbox"/>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COONa}$	278°C	355°C	Caprylone ¹²⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$	290°C	360°C	Caprinone ¹³⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$	260°C	350°C	Laurone ¹⁴⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$	270°C	370°C	Palmitone ¹⁵⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	266°C	360°C	Stearone ¹⁶⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	405°C	410°C	Benzophenone ¹⁷⁾	<input type="checkbox"/>
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$		420°C	Benzophenone ¹⁷⁾	<input type="checkbox"/>
			(anthraquinone ^{17b)})	<input type="checkbox"/>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$	170°C	310°C	Dibenzylketone ¹⁸⁾	<input type="checkbox"/>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$	274°C	316°C	Dibenzylacetone ¹⁹⁾	<input type="checkbox"/>
$(\text{CH}_3)_3\text{C.COOONa}$	337°C	264°C	NoHexamethylacetone ²⁰⁾	<input type="checkbox"/>
	(not completely)			

* 印は 2,4 dinitrophenylhydrazone, °印 Semicarbazone □印は其物の精製により証す。



豊田：有機酸塩の脱カルボキシ化の研究



(1949年11月1日受理)