

3. 有機酸塩の脱カルボキシル化の研究 (第3報)

豊田 龍之助

Study on Decarboxylation of Organic Salt. (III)

Ryonosuke Toyoda

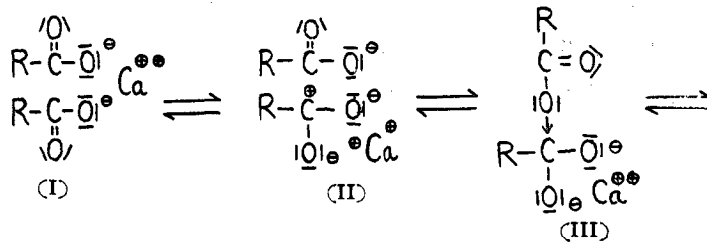
The mechanisms of the following thermal reactions are proposed;

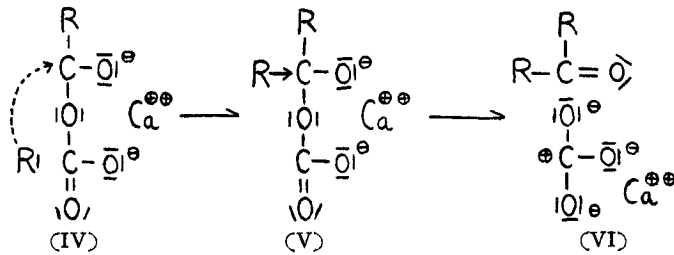
- The reaction of ketone-formation from organic salts.
- The reaction of hydrocarbon-formation from organic salt with its metallic hydroxide.
- The reaction of aldehyde-formation from salt of formic acid and from organic salt of formic acid.
- The reaction of mixed keton- and unsymmetrical ketone-formation from the mixture of two kinds of organic salt.
- The reaction of anthraquinone-formation from Na-salt of benzoic acid and oxalic acid formation from Na salt of formic acid.

以下問題の諸脱カルボキシル反応の機構に関して、有機構造化学理論と実験諸事実に立脚していささか考察を試みる。

先づ Ca 塩から Ketone 生成に就いてみるに、此の反応は条件によつては殆んど定量的收量が得られるものであるが故に⁹⁾ 2個の有機酸陰イオンの内の一方から炭化水素基(R-)を他方から Acyl 基 (RCO-) お提供して Ketone を形成する事は明かである、又 Ca 塩の Ketone 分解は一般に完全な熔融無しに起るものであるが、二種の Ca 塩混合試料から非対称 Ketone を生成する事実³⁾ はイオン格子の擾亂が此等反応の先決条件であることを示して居り、実際に分解開始温度附近の固体 Ca 塩の表面は一部熔融して居る事が認められる。而して此の温度附近では分解速度は完全熔融して分解する他の金属塩のそれに比して著しく緩慢である。これは Ca 塩の熔融した部分のみが直ちに分解し、急速に温度を上昇せしめない限り全体が熔融状態に持ち來されないと解せられる。

其処で此の分解反応の構造化学的機構の本質的な部分として次式を提唱する。





此処に(1)を常態に於ける固体 Ca 塩中の二箇の有機酸 anions と $\text{Ca}^{(+)(+)}$ との関係の主要な部分を示したものとす、之れが加熱によつてイオン間の関係位置が変動し熔融に當つて(Ⅱ)の如き関係をとれば直ちに(Ⅲ)の状態に進む事は充分可能であり且つ承認出来る。加熱下の(Ⅲ)に於て $\text{Ca}^{(+)(+)}$ の影響が二重結合の酸素に向う状態、即ち炭素酸素間の二重結合が開く事と共に、今迄 $\text{Ca}^{(+)(+)}$ と相互関係にあつた二箇の酸素中の一つが炭素との間に二重結合を形成する結果は、(Ⅵ)に示すが如く、必然的に R^{-} を C^{+} と分子内轉移を準備し且つ誘発する。かくして(V)に示す状態を採つた分子内中間物質は(Ⅵ)に記載する様に、其の極の位置轉換を前過程同様に行う事に依つて、分解温度を適切に選定⁹⁾すれば殆んど定量的收量をもつて Ketone と CaCO_3 を與える事を示し得るとするのである。

上記機構中の所論に就いて更にこれに検討を加え眞実性の吟味お試みよう。

有機酸塩類では、有機酸根と金属との結合が無機塩類に見られるが如き完全な「イオン」結合ではないにしても、 $\text{RCOO}^{-}\text{Me}^{+}$ として示す局部的帯電が生じている事は疑う余地が無く¹⁷⁾ 有機酸塩が甚だしく高温度に置かれぬ限りは「イオン」化していると同時に一部分の解離を伴つてゐると考えられる。^{14) 15) 16)} 従つて当該有機酸塩が其の分解開始温度附近に於て示す挙動は無機酸と其の金属塩の熔融状態との関係から類推して、完全に「イオン」化して対を爲して存在するものがあると共に、或る程度は解離をも爲して居り、各イオンは Coulomb 力の影響下あるものと考えてよい。

有機酸 Ca 塩の二種を混合分解して非対称 Ketone が獲られる事實は此の考へを支持し、又此の考へから説明される事項である。

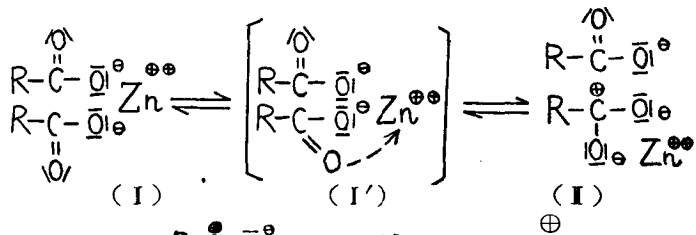
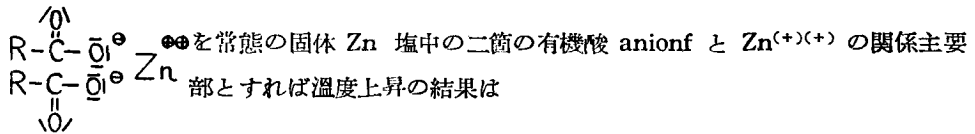
次に“Carbonylgroup”が有極性結合であり、酸素に“Negativepole”が存在する事は >C=O を有する化合物の双極子能率¹⁸⁾ を見ても明かであつて >C=O 結合の「イオン性」が当然と考えられている。¹⁹⁾ 又炭素に対しての酸素電子の親和能力が“Nucleophilic-displacements”の起動因である²⁰⁾ とされるのであつて之等

の諸考察からして $\left(\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R} \right)^{-}$ の形成は確實性を附與されている。²¹⁾

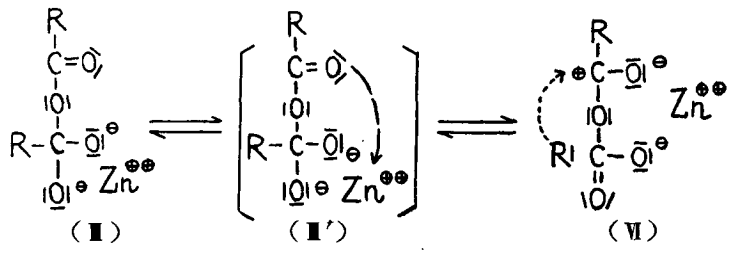
如斯此の機構は尤もらしく見えるが、実験事實に徴

してそれを吟味するに、後述するが如くに、混合塩の加熱分解に際して其の分解開始温度が降下する事実を、よく此の機構から説明する事が可能であり、又有機酸アルカリ塩と、アルカリ水酸化物との混合物の加熱により炭化水素生成の温度が比較的均一化する事情も了解することが出来る。

次に Zn Pb 塩よりの Ketone 生成機構がその本質に於て、上述の Ca 塩の場合と異なるものとは考えられないが、その Ketone 生成開始温度が Ca 塩或いは Na 塩よりも低いことは実験上からも明かであり又広く認められている事項である。此の事項に関して、Zn 等が一面から見れば Ca 等に比して“Coordination complex”を形成し易い事、即ち Zn が Ca よりも所謂“Deformation”を受け易いという事実、これを又他面からみれば其の形成する Bond の性状が“ionic-bond”の性質の発現を減少するだけ“homo-polarbond”の性質を増大して来る点を考慮するならば、Ca 塩からの Ketone 生成機構と同一機構を許容して此の事実の一應の説明が爲し得られる。



が容易であり且つ形成した $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ が Ca^{++} の時と比較して C 部へ (II) の配位添加を爲し易くする事は RNa と R_2Zn の acetone に対する挙動で、前者は enol 型イオンを形成する時に、 R_2Zn の方は配位複合化合物 (Coordination complex compound) を形成することからも首肯出来る。かくして (II) は又次の径路



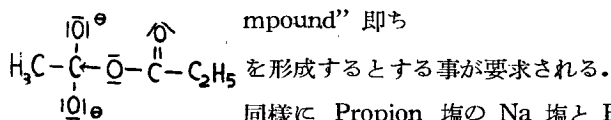
を経て分解圈へ進む。随つて分解温度の降下を招来するものであると説明出来る。

即ち Zn 塩の融点分解温度が Ca 塩のそれに比して低い事の原因を Ca と Zn との Basicity

並びに其の混合の仕方によつては、これを徐々に加熱してゆく時に、反應開始後暫時と反終應結に近づいてからの一時には各塩からの単一な対称 Ketone のみを得る事があり、勿論非対称 Ketone が得られる反應過程の大部分に亘つての間も上記対称の Ketone が混在して居るとみられる。然し主要な範囲に於ては (IIc) 或いは (IIa) の何れかの存在を推定しなくてはならない。

多重結合の Energy の計算²²⁾ が Formaldehyde 其他の Aldehyde 類, Ketone 類に於て見られる如くに、化合物に依つて相当程度に異つた値を持つ事、而して電気陰性度の異つた原子間の多重結合では、是等結合の「イオンの性格」が隣接結合によつて相当程度の影響を受けるものである事は明かである。有機酸の強さを一部は感應効果に大部は共鳴効果に負う²³⁾ものとし、更に Carboxyl 基に対して予想される原子配列、²⁴⁾ 醋酸と Propion 酸の略同一條件での解離度が夫々 $1.75 \times 10^{25})^{-5}$ $1.33 \times 10^{26})^{-5}$ 等を見るならば、 CH_3- は C_2H_5- よりも $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ に対して強く「イオン化傾向」を出させるものであると了解する事が出来る。

即ち Methyl, Ethyl, Propyl 等々 Carboxylradical に隣接する Radical が Carboxylradical と作る bond の強弱を夫等の解離恒数の大小と関連して考え、酸の解離恒数が大きければ Alkylradical は $\text{C}=\text{O}$ と強い bond を形成し Carboxylradical はそれだけ余計に「イオンの性格」を附與されるものとして酸の解離恒数を観る時は Grignard 試薬から Hydrocarbon-radical を anion として分離²⁷⁾する Decomposition-Voltage の大小、又有機水銀化合物の分解による有機基の所謂“Relative degree of Electronegativity”²⁸⁾又更に各種の非対称 Ketones をクロム酸々化して生ずる酸の予測と実験結果²⁹⁾との一致等と良く合致し、この観点から、塩が熔融状態、或いはそれに近似の状態に於ても、其の各自の解離恒数を普通の一般溶液の場合と同程被に持つと一應考へ—高温に於ては酸各自の解離恒数には変動を生ずるが、酸相互間に大小の順を狂わせる迄に大きな変化は起きないであら離う—此処に解離恒数 1.75×10^{-5} を持つ醋酸の Na 塩と 1.35×10^{-5} を有する Propion 酸の Na 塩とを等量混じて加熱分解する場合を考えてみるならば反應過程の大部分に亘つては解離恒数の大なる方、即ち強酸たる醋酸が Alkylanion を離す位置にある“Complexco-

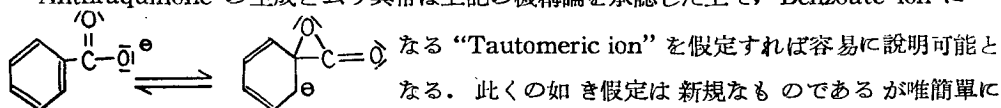


同様に Propion 塩の Na 塩と Butyricacid Na 塩を混合加熱すれば其処に生ずる“Complex compounds”の形 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$ はとするのが至当である。

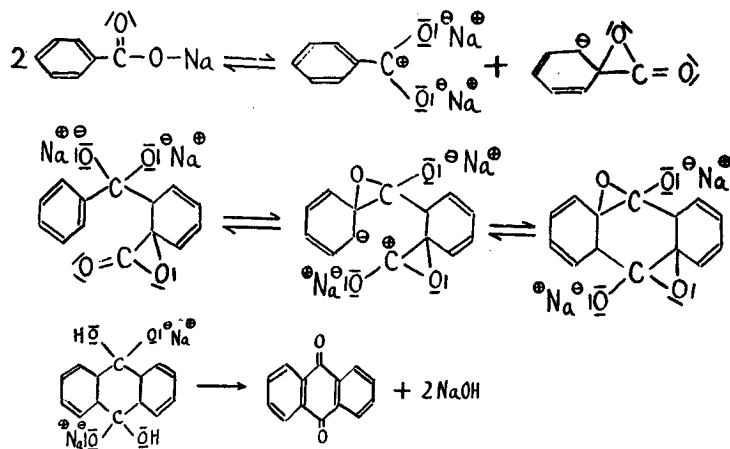
の諸例³⁵⁾を見ても容易に肯ける。

又実験例に於て見られる様に、例外とも見える安息香酸 Na 塩の比較的高い分解温度に就いては CO 基に直結する Benzene 核の所謂 “Aromaticity”³⁶⁾ に因るものであると解釈する事が出来、これに連座して安息香酸 Na 塩の熱分解で報告されて居る Anthraquinone 生成³⁸⁾ に関する機構に対しても解明を與え得る。

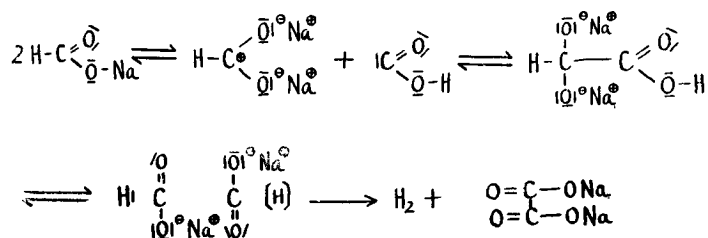
Anthraquinone の生成と云う異常は上記の機構論を承認した上で、Benzoate ion に



Benzene 核の特性所謂 “aromaticity” の発現を許容しているに過ぎない。而してかゝる異常は正規反応よりも高温で起るとみられるから、³⁸⁾ 此の種の “Tautomeric ion” も高温で存在し易い性格のもと考えられる。Benzoate から Anthraquinone の生成機構を示せば次の様である。



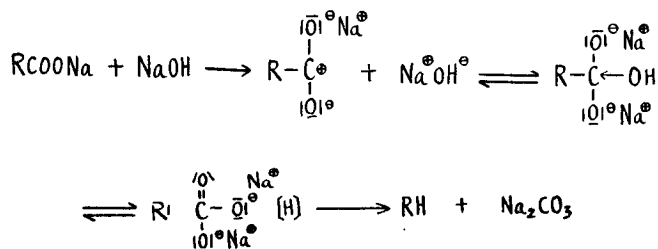
更に又本実験結果から見れば異常ではあるが周知の事項とされている蟻酸塩から修酸の生成に関しても、上記機構論を承認した上で Formate ion に就いて “Prototropic change” による “Tautomeric ion” $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}^- \end{matrix} \rightleftharpoons \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}^- \end{matrix} -\text{H}$ を認容するならば、修酸塩の生成機構も亦本質上全く同一に取扱う事が出来る。而して此の “Tautomeric ion” は修酸塩生成条件⁴⁰⁾ から見て反応温度の全範囲に亘つて起り得るものと考えられるのみならず、アルカリ金属水酸化物の少量の存在が此の ion の存在を極めて有利ならしめるが如く思われる。蟻酸塩の加熱分解が複雑である一理由とすることが出来る。修酸塩生成機構を次の如く表わす。



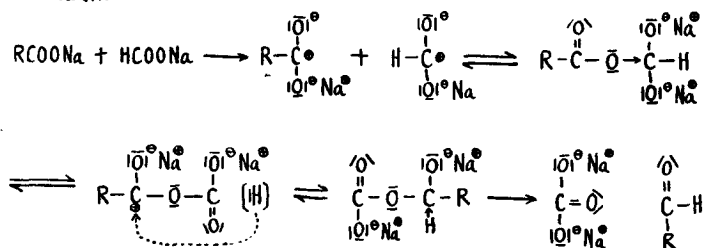
前述した Neunhoeffler と Paschke¹⁰⁾ がカルボン酸塩の熱分解で Carbonyl 基が第三級炭素に結合したものは Ketone を生成せず、 α 炭素に位置する水素が如何なる挙動をするかは不知、Ketone 生成には不可欠の條件であるとした事に就いても、 α 炭素に位置する水素の Protone としての易動性を考慮する事、即ち Carbozyl 基に直結する Alkyl 基が移動し易い Protone を有して居るか否かによつて、反応機構中の (IV)→(V) 間の移動中同基が Anion として安定を保持するか否かに依存するものとして解釈が與えられる。即ち Trimethylacetic acid Na 塩が熱分解に際して、Hexamethylacetone を與えない理由は本機構を通じて $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ が其の安定を補促する Protone を缺除して居ることから、反応過程中、其の構造の持続が出来ずに破壊される結果種々な Ketone 群、Aldehyde 群、及び Hydrocarbone の混合を生成する事は実験結果を説明して一應尤もであり、而して一方 Iso-butyric acid Na 塩が乾溜で容易に di-isopropylketone を與へる事は $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ が構造に、易動性 Protone を有する点から当然と考えられる。

有機酸塩とアルカリ金属、或いはアルカリ土類金属の水酸化物を混合加熱する際の炭化水素生成、又有機酸塩と蟻酸塩とを混合加熱分解する場合の Aldehyde の生成は実験に見られる様に何れも熔融状態をとつて分解過程に入るが、其の反応機構は共に全く前と同一機構に依つて解明される。且つ夫等の場合に分解温度が比較的均一化する事実、即ち金属水酸化物使用の際は該水酸化物の融点附近に、蟻酸塩使用の際は蟻酸塩の分解温度附近に集合する事も、亦 Protone 並びに H-anion の易動性によつて容易に理解される。両者の反応機構を示せば以下の如くである。

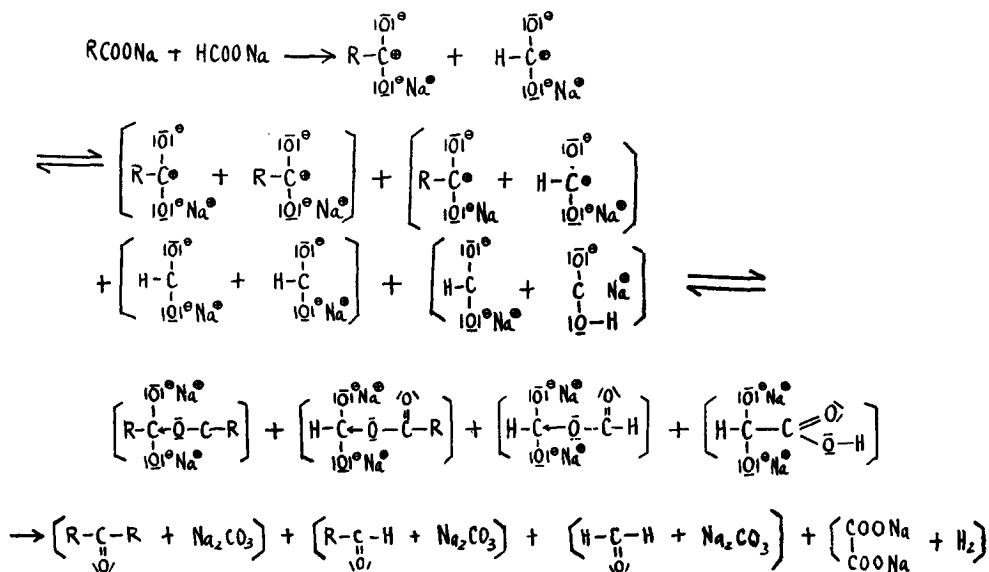
炭化水素生成機構



Aldehyde, 生成機構



以上の如き機構に依ると考えられるが故に此種熱分解反應生成物たる Ketone, Aldehyde 等が基の母体塩の種類分子量の増加等と共に比較的種々な生成物共存を見るのは唯單に從來の見解にある如くに生成する物質の熱に対する安定度³⁷⁾だけによるものではなく、今迄各々の場合に就いて述べた諸点の如くに反應機構上の各階程に於て問題に出会うものとするのが至当である。例へば記載した実験例に依つて蟻酸塩と Rcoo Na 塩の混合物加熱分解をみれば明かに反應が次の分岐を示してゐる事が判る。



又有機酸塩の乾溜に依る Ketone 收量がアルカリ金属の種類に依つて大きな変動のある事を指摘した報告は二三に止らない。³²⁾ 此の事に関しても、アルカリ金属の電氣的陽性度³³⁾がイオン半径³⁴⁾と共に原子番号の増大に伴つて大きくなる事実と、熔融塩の粘度、イオン移動速度等に関連して考へる時は、本機構上其処に一應の解釈が與えられる様に思われる。

昭和18. 2. 11.

文 献

- (1) J. B. Cohen Practical Organic Chemistry (1930) (Mac Millan) p.231 L. Vanino Präparative Chemie (II Bahd) (1923) s.586
 - (2) J. B. Cohen) Practical Organic Chemistry (1930) (Mac Mallan) p249
 - (3) L. Vanino Präparatsve Chemi (II Band) (1923) S.116
 - (4) H.Limpricht Ann 97 361(1856); W. Di lthey Ber 34 2115 (1901) Ad. Grün, T. Wirth; Ber 3 131 (1920); R. Fussteig "Theorie und Technik des Crackens" (Allgemeinen Industrie verlag. G. M; B. H. (1935) A. O. Allen. J. A. C. S. 58 1052 (1936); R. G. W. Norrish. Trans Farad. Soc. 30 103 (1934) E. I. Akeroyed, R.G.W. Norrish J.C.S. 890(1936) 佐藤正典. 工, 化 第6 252 (昭2), 佐藤正典, 伊東千代松 工, 化 第7. 261, (昭2), 紀喜一郎, 工, 化第5, 343 (昭14)
 - (5) H. G. Wood. C. H. Werkman; A. Hemingway J. A. C. S. 63 2140 (1941) C. D. Hurd. C. Kocour. J. A. C. S. 45 2167 (1923) C. D. Hurd J. A. C. S. 45 3095 (1923) R. Piria Ann 82 249 (1852) 荒木新太郎 日化 51. 560 (昭5)
 - (6) H. Limpricht. Ann 108 183 (1858) F. Grim.n. Ann 157 249 (1871) v. Uslar; Seekamp Ann 108 179 (1858). C. Friedel. Ann 103 112 (1853)v. Meyer A. Warrington Ber 20 500 (1881) Beilstein Band 1. s 359
 - (7) Beilstein Band 1. s361
 - (8) E. Schmidt; Ber 5 597 (1872); A. Williamson Ann 81 86 (1852) Beilstein Band 1 s, 365.
 - (9) E. Schmidt Ber 5 597 (1872), Beilstein. "Handbuch der Org.Chime" 4 Auf. 1 E g Werk (1928) s. 366.
 - (10) R. H. Pickard; J. Kenyon J. C. S 99 57. (1911)
 - (11) v. Uslar; Seekamp. Ann. 108 179 (1858). R. H. Pickard; J. Kenyon J. C. S 101 629(1912)
 - (12) Beilstein Band1.s. 372.
 - (13) F. Grimm. Ann 157 264 (1871)
 - (14) F. Kraft : Ber 15 1715 (1832); R. H. Pickard; J. Renyone J. C. S. 99 57 (1911). F. S. Kipping. J. C. S. 57 981 (1890)
 - (15) F. Kraft. Ber 15 1714 (1832). F. S. Kipping J. C. S. 57 985 (1890)
佐藤正典, 工化, 第6, 252(昭2)荒木新太郎, 日化51 560 (昭5)
 - (16) F. Kraft. Ber 15 1715 (1832); Ad. Grün; Wirth. Ber 53 1301 (1920) A. Pictet; J. Potok Helv chim. Acta 2 501 (1919); Ad Grün; E. Ulbrich F. Krezil. Zeit angew. chem 39 421 (1926) 伊藤正典, 伊東千代松, 工, 化第7 261 (昭2)
 - (17) H. Meyer "Nachweis u. Bestimmung Org Verbindungen" (1933) s. 282. C. D. Hurd "The Pyrolysis of Carbon Compounds" The Chemical Catalog Comp Inc (1929)
 - (18) S. Young; J. C. S. 59 621 (1891) ibid 626. A. Popow. Ber 6 560 (1873) H. Meyer. "Nachweis u. Bestimmung Org. Verbindungen (1933) s. 283. H. Apitzsch Ber 37 1428 (1904) , C. D. Hurd R. Christ; C. L. Thomas J. A. C. R. 55 2589 (1933)
 - (19) Ipatieff. Orloff Chem Abs 22 1151 (1928)
 - (20) O. Neunhoeffler u P. Paschke Ber 72 919 (1939)
 - (21) H. Meyer; Nachweis u Bestimmung Org Verbindungen (1933) s. 63
 - (22) R. H. Pickard; J. Kenyon; J. C. S. 103. 1944
 - (23) H. Meyer; Nachweis u Bestimmung Org. Verbindungen (1933) s. 48
 - (24) H. Meyer ibid s. 53
 - (25) H. Meyer; ibid s. 55
 - (26) C. D. Hurd The Pyrolysis of Carbone Compounds p475—
 - (27) J. Kenner; F. Morton; Ber 72 452 455 (1939) Sendrens: Abonlenc Cr. 170 1064 (1920), Engler: Löw. Ber 26 1439 (1893) C. D. Hurd The Pyrolysis of Carbon Compounds monograph series (1929)
- *₁ V. N. Ipatieff. Catalytic Reactions at High Press and Temp (1936)
- *₂ G. M. Schwab. H. S. Taylor: R. Spence. Catalysis (1937)(van Nostrand Co)

- *1 G. M. Schwab. Handbuch der Katalyse (1940) (Julius Springer)
 文 献 (機構之部)
- (1)* Squib J. A. C. S. 17 187 (1859) Sabatier 触媒 353頁 (訳)(明文堂)
- (2)* T. H. Esterifield : C. M. Taylor J. C. S. 99 2298 (1911)
- (3) E. B. Ludlam: J. C. S 81 1185 (1902)
- (4) K. A. Hofmanr : K. Schumpelt : Ber 49 303 (1916) : C. D. Hurd : "The Pyrolysis of Carbon Compounds" Chemical Catalog Co p475-479
- (5) K. A. Hofmann : H. Schibsted : Ber 51 1398 (1918)
- (6) C. D. Hurd 前掲 Pyrolysis 330-332
- (7) E. Bamberger Ber 43 3517 (1910)
- (8) C. D. Hurd 前掲 Pyrosis 574
- (9) Ardagh and others : Ind Eng Chem 16 1133 (1924)
- (10) O. Neunhoeffer : P. Paschke : Ber 72 919(1939)
- (11) J. Kenner : E. Morton Ber 72 452 456 (1939)
- (12) E. Presiwerk : Helv chim Acta2 647 (1919)
- (13) D. Vorlander ; Ber 43 3120 (1910) : "Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten" (1924). Akademisch Verlagsgesellschaft m.b.H.
 (a) A. M. King ; W. E. Garnea J. C. S. 578 (1931) (b) H. S. Tayror "Treatise on Physical chemistry Voll. 231-279 Van Nostrand Co 2nd Ed.
- (14) H. S. Taylor VolI. 2nd Ed p.624
- (15) N. Bjerrum Ber 62 1091 (1929)
- (16) N. V. Sidgwick : "Some Physical Properties of the Co-valent Link in chemistry" p20 (Cornell.Univ.Press.1933)
- (17) L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond" p.77 (Cornell. Univ. Press 1939)
- (18) Trans. Farad. Soc. 30 (1934)
- (19) L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond" p.74-75 : 193
- (20) L. P. Hammet "Physical Org. Chemistry" (1940) p.143 (Mac Graw Hill Co)
- (21) B. Eistert "Tautomerie und Mesomerie Gleichgewicht und Resonanz." s.116 (1938) (Sammlug Chemischer.u chem Tach Vorträge)
- (22) L.Pauling "The Nature of Chem Bond" P123
- (23) L.Pauling. Ibid p188
- (24) W. H. Zachariansen. Phys Rev 53 917 (1938)
- (25) H. S. Herved : R. W. Ehlers. J. A. C. S. 55 652 2379 (1933) J. F. J. Dippy. J. C. S. 1222 (1938)
- (26) H. S. Herved : R. W. Ehlers. ibid : D. Belcher J. A. C. S. 60 2744 (1938)
- (27) Evans ' J. A. C. S. 57 489 (1935)
- (28) M. S. Kharasch : M. W. Grafflin J. A. C. S. 47 1948 (1925) : M S. Kharasch : R. Marker : J. A. C. S. 48 3130 (1926) : M. S. Kharasch : A. L. Flenner J.A.C.S. 54 674(1932)
- (29) Kraft Ber 15 1711(1882) Schorlemmer Ann 161 279(1872) : Wagner ; J. Pra 44 257(1891)
- (30) a) J. F. J. Dippy: Chem. Rev. 25 p151-(1939)
 b) Taylor; Treatise on Phys Chem p624-629 c) T. M. Lowry : Trans. Farad Soc 30 4 (1934) H. Scudder "The Electrical Conductivity and Ionization Constants of Org Comps" (1914) (Constable & Co.)
- (31) L. Pauling ; Sherman. J. Chem Phys 1 606 (1933) : L. Pauling; J. A. C. S 54 3570 (1932)
- (32) L. Ruzicka etal ; Helv chim acta 9 249 (1926) Krönig ; Zeit angew chem 37 667 (1924) : C. A. Rojahn ; J. Schulter ; Ber 59 499 (1926)
- (33) L. Paulig "The Nature of Chem. Bond" p51
- (34) J. C. Slater "Introduction to Chem Physics" p.333 (1939) (Mac Grew Hill. Co)

- (35) H. Gilman "Organic Chemistry. An Advanced Treatise". p448 483, (John Wiley Co)
- (36) H. Gilman ibld p1665
- (37) G.W.Norrish : Trans Farad Soc **30** 105, 106 (1934) F. O. Rice ; Trans Farad Soc **30** 160 162 (1934)
- (38) C. D. Hurd : The Pyrolysis of Carbon Compds p491
- (39) P. C. Sarkar, B. C. Ray : Nature **137** 495 (1936)
- (40) V.Merz: W. Weith ; Ber **15** 1509 (1882)
D. R. P. 204, 895 Chem Zent I 326 (1909)
D. R. P. 161512 Chem Zent II 367 (1905)
D. R. P. 111078 Chem Zent II 549 (1900)

(昭和25年7月10日)