

3. 有機酸塩の脱カルボキシル化の研究 (第2報)

豊 田 龍 之 助

Study on Decarboxylation of Organic Salt. (II)

Ryonosuku Toyoda

The behavior of the reaction products and decomposing reaction of salt when it coexists with its metallic hydroxide— i. e. aldehyde and hydrocarbon production— and when two kinds of salts are mixed— i. e. unsymmetrical keton production— on the same conditions described in Part. I is reported.

単一塩酸の分解実験結果中法意すべき諸点の如くである。

(1) 分解を減圧状態で行えば、一般に分解生成物である対称 Ketones お比較的純粋に獲る事が出来る。但し Trimethylacetic acid の場合例外である。Trimethylacetic acid の Na 塩を分解した場合、反応溜出物中に、2,4-dinitrophenylhydrazone お形成する数種のものが得られるが、 $(\text{CH}_2)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ に相当するものを得られない。

(2) Na 塩は何れも皆熔融状態に在つて分解過程に入るに反し、Ca 塩では何れも外觀上熔融状態をとらない。然しこれも Na 塩程明瞭でないがやはり分解は熔融状態で起つてゐると考えられ、熔融点と分解点とが非常に接近してゐるのであり、又反應は Ca 塩の方が緩徐である。

(3) 是等分解温度を全体的に観る時、Trimethylacetic acid の場合を除いて、其の分解に當つて特異な争動を有する様な塩は無く、概して 350°C — 390°C の間に分解を始め、塩分子量の増大に伴つて分解温度は降下する。

HCOONa の分解温度 (310°C) は例外的に低い。

脂肪酸青達塩に比して、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ の分解温度は明に高く (410°C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ では急に低く (310°C)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ に於て略同高である (350°C)

(4) 是等酸の Ca 塩類は対応する Na 塩と殆んど同温度で分解を開始すると見られる。

(5) 醋酸の Ca 塩の分解温度は (350°C) なるに、Zn 塩は 232°C 、Pb 塩は 190°C と降下してゐる。塩組成の金属原子量の増大に伴う分解温度の降下と思はれる。

塩と Alkali 水酸化物との混合物の熱分解

Substances	Mixing ratio (molecular weight)	Fusing Temp °C	Temp. (Decomposition Reaction begins)	Products.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COONa}$ + NaOH	1 : 1	at 224° fusion begins, & at 324° fused perfectly	324°C	(C)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ + NaOH	1 : 1	To 335°C, fusion is imperfect and at 335° fused perfectly	335°C	(D)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ + NaOH	1 : 9	at 303°C fusion begins at 320°C fusion is not perfectly	320°C	(E)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$ + NaOH	1 : 12	315°—320°C	315°C	(F)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ + NaOH	1 : 1	286°C	345°C	(G)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ + NaOH	1 : 10	315°C	315°C	(H)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ + NaOH	1 : 1	330°C fusion is not perfectly.	335°C	(J)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ + NaOH	1 : 1	170°C. fusion is not perfectly	250°C	(K)

(C) 発生せる瓦斯は 2,4 dinitrophenylhydrazine の 1% 塩酸溶液を通過せしめるのに懸濁を生じない。

(D) 発生せる瓦斯は芳香を有し、2,4 dinitrophenylhydrazine 1% 塩酸溶液を通過せしめるのに、通過量に比して極めて微量の黄濁を来すに止る。

(E) 溜出液を蒸溜するに、沸点 106°—160°C 迄無色の溜出物を得、此れを濃硫酸に臭素等で処理するに变化無し、更に再溜を行いて、沸点 155°C—160°C (n-Nonane に相当する) の溜出液を得。

(F) 反応急激となる 350°C 附近の瓦斯は 2,4 dinitrophenylhydrazine 1% 塩酸溶液中を通過せしむるに僅少の黄濁を呈するに過ぎず。

(G) 受器に極微量の油状物お得。反應容器中のものお取出して、これお Ether, Chloroform にて抽出し、抽出物お合せて溶媒お驅逐後残留する臘状物質わ、Ethylalcohol により洗滌乾燥し、其の融点を測定すれば約 80°C なり。

(H) 反應溜出物お蒸溜するに沸点 280°-300°C の無色液体お得。臭素の吸収無く、濃硫酸と接觸後にも変化無し。

(J) 反應溜出物より Benzene お得。

(K) 反應溜出物より Toluene お得。

此等の實驗結果から、NaOH. お添加して加熱分解させた場合にわ、何れの塩も同様な様相で分解して其の分解生成物わ殆んど Ketone, Aldehyde お含まずに母胎酸に對應する炭化水素であり、分解温度わ NaOH お添加せざる場合に示す 370°C 前後から低下して、NaOH の熔解点 318°C 附近に集り、略 320°C 前後に均一化する事が判る。此の事は特に Na-Stearate と NaOH お混合分解する際に、NaOH の使用量お増加した場合の分解温度 315°C お NaOH 少量の際の分解温度 345°C と比較する時に明である。

然し、NaOH の熔解点附近に均一化することに関して、Na-Phenylacetate わ NaOH の添加加熱分解に當り、分解温度 250°C お示して、一界例お與へる。

混合塩の熱分解—不对称 Ketone 生成並びに Aldehyde の生成
 不对称 Ketone 生成

Substances	Mixed ratio (Molecular weight)	Fusing Temp °C	Temp (Decomp. React.) begins	Products.
CH ₃ COONa + CH ₃ CH ₂ COONa	1 : 1	240°C	360°C	Methylethylketone ⁽²¹⁾ proved by 2,4 dinitrophenylhydrazone. m.p. 115°C
CH ₃ CH ₂ COONa + CH ₃ (CH ₂) ₄ COONa	1 : 1		350°C	Ethyl-n-Amylketone ⁽²²⁾ proved by Semicarbazone m.p. 111~112°C

Aldehyde 生成

Substances.	Mixed Ratio (molecular weight)	Fusing Temp. (Decomp. React.) begins	Temp.	Products
HCOONa		245°	310°	Gas Formaldalyde ⁽²³⁾
HCOO HCOO > Ca			153°	Gas, Formaldehyde
HCOONa + CH ₃ COONa	1 : 1	255°	310—320°	Gas (Acetaldehyde) ⁽²⁴⁾
HCOONa + CH ₃ CH ₂ COONa	1 : 1	at 260° fusion incomplete	310°—315° 315°—330° 370°	Gas. (L) (M)

* Gas 2,4 dinitrophenylhydrazine 塩酸溶液中お Hydrazone お形成せず逸出する瓦斯体にして、液体空気で受器お冷却すれば霧状となりて器壁内に密着するも尙相当量お凝縮せず、 H_2 , CO と想定さる。

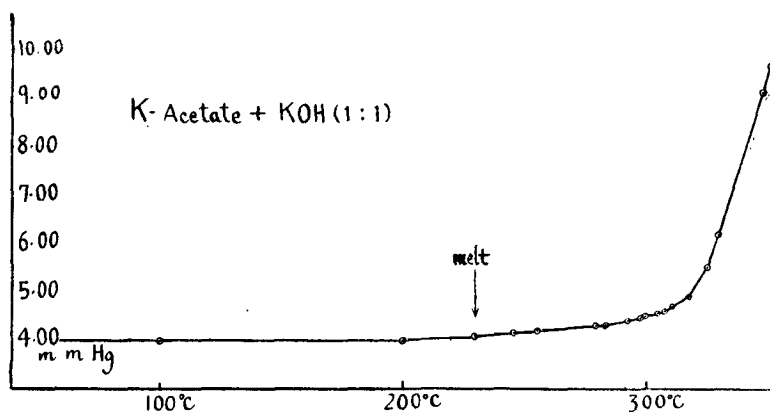
(L) $315^{\circ}-330^{\circ}$ にて分解生成瓦斯中 hydrazone お形成せるものにして($H_2O + C_2H_5OH$)で洗滌乾燥後融点 $128^{\circ}\sim 130^{\circ}C$ を示し、尙上昇する傾向有。

(M) 上限 $370^{\circ}C$ 迄の分解生成瓦斯中の 2,4 dinitrophenylhydrazine にして、明に融点 $155^{\circ}C$ Propionaldehyde²⁵⁾ お含有す。

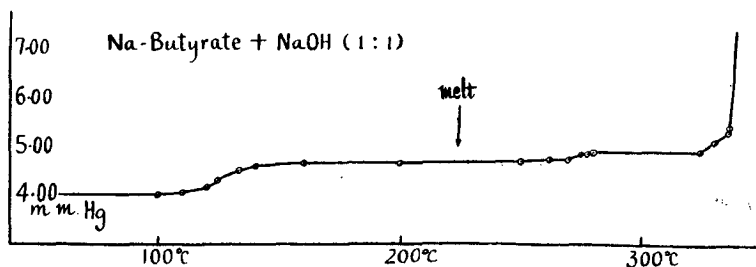
以上の実験結果から次の事が示される。

塩の分解様相お蟻酸塩お混入する場合、又他の二塩の混合物お分解する場合、夫々の場合に應じて相似たものであり、分解温度に關してわ、蟻酸塩お混入した際にわ、分解が殆んど蟻酸塩の分解温度($310^{\circ}C$)近くに始つて居り、蟻酸塩以外の二塩お混合する場合にわ、分解温度わ、混合した二塩の何れのものよりも低い。

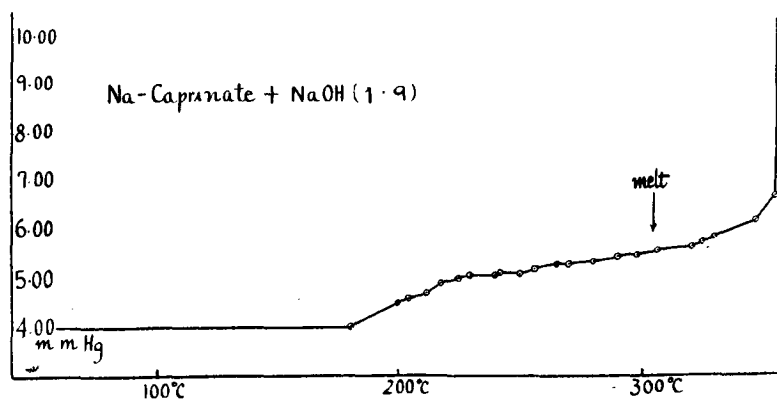
生成物お蟻酸塩お混入する場合わ、初期の生成物中にわ、蟻酸塩の分解によるものお興へるが、尙温度お上昇するにつれて、混合塩に由來する Aldehyde が得られ、而も此の



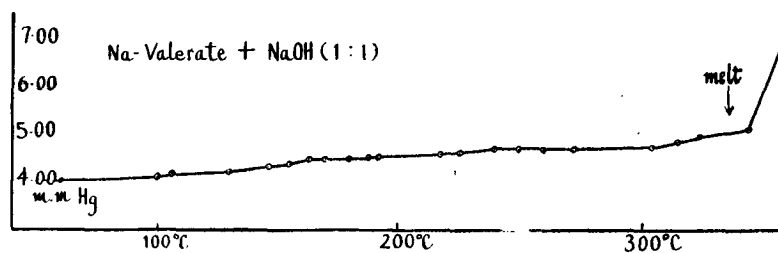
第 1 図



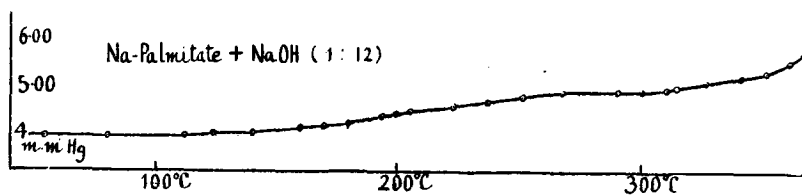
第 2 図



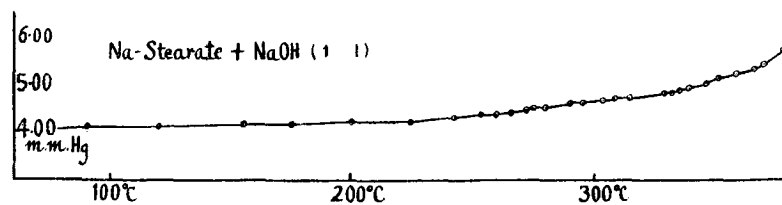
第 3 図



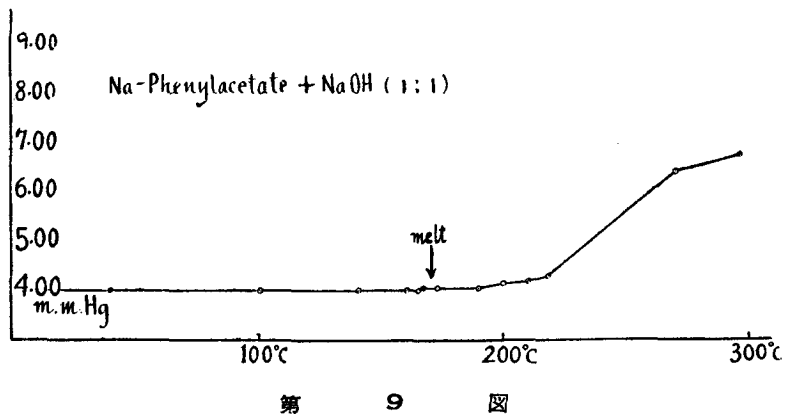
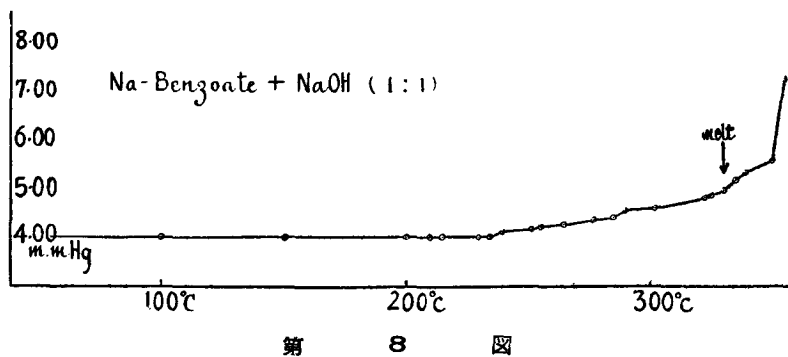
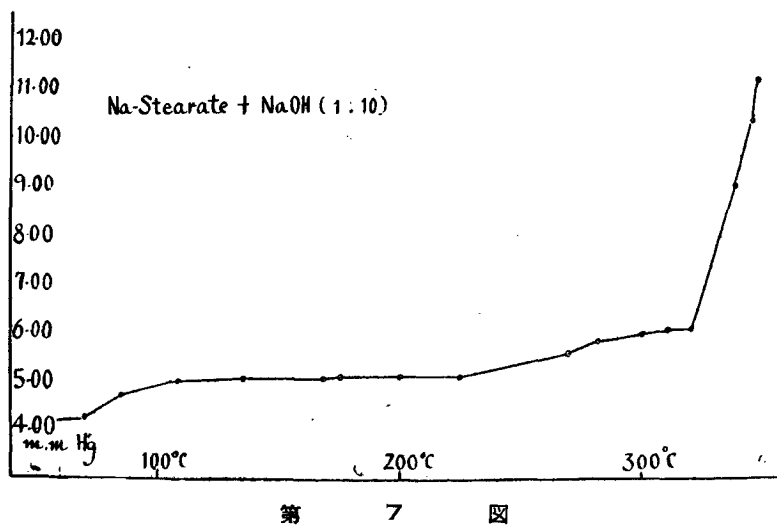
第 4 図

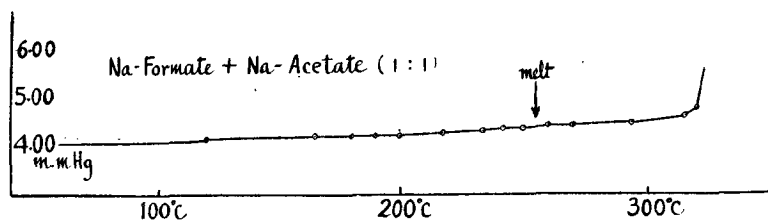


第 5 図

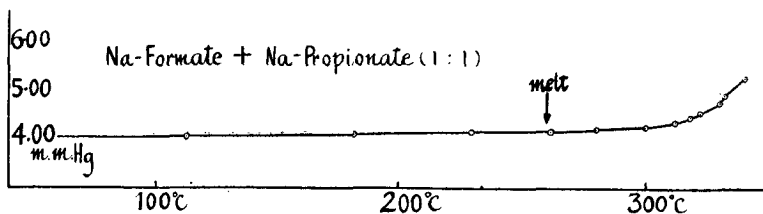


第 6 図

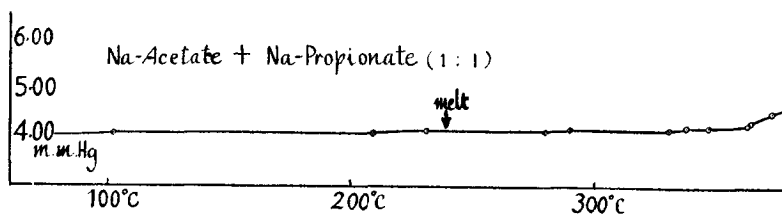




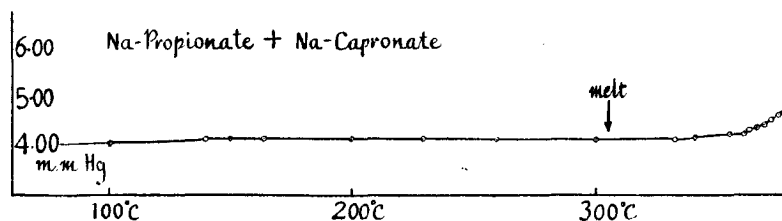
第 1 0 図



第 1 1 図



第 1 2 図



第 1 3 図

Aldehyde が得られる温度は明に蟻酸塩と混合した塩自身の分解温度より低い。

又蟻酸塩以外の二塩の混合の際の分解生成物も、両塩に由来する混合 Ketone お主として得る。

反 應 機 構 の 考 察

有機酸塩類の脱カルボキシル化反応機構に関する文献は少ない。

Ludlam³⁾ は二種の有機酸 Ca 塩混合物の熱分解に依つて生成する対称並びに非対称 Ketones

の収量比を検討して反応進行過程で有機酸分子中の原子間選別的親和力 (Selective-affinity) に支配されるとした。又 Hofmann, Schumpelt⁴⁾ は各種金属による蟻酸塩の熱分解の第一過程は水素原子の移動であり、此の移動は次の四型式に区別され、金属の種類によって其の中の何れかの分解型式が主として起るものであるとしてゐる。

I $\text{MeO}_2\text{CH HCO}_2\text{Me}$ 即ち Oxalate, H_2 お生じる。

II $\text{MeO}_2\text{CH MeO CHO}$ 即ち Formaldehyde, MeCO_3 お生じる。

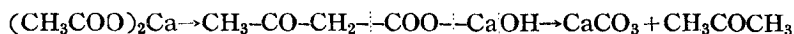
III MeOC(O) H O CHOMe 即ち Glyoxylate お生じてこれから Furfural, Acetone, Methanol, CO , H_2 等へ変化する。

IV 2OCH OMe 即ち CO , Carbonate, H_2O お生じる。

又 Hofmann⁵⁾ は蟻酸本来の熱分解様式中の $\text{CO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ が蟻酸塩に於ては、その塩形成の爲に安定な H_2 の生成が妨げられる結果他の種の反応が誘導されるものであり、その分解温度は生じる “Metallic oxide” の塩基度の強弱に比例するものとし、分解反応過程中に分子内或いは分子間中間物質の一時的生成を想像して居る。

Bamberger⁷⁾ によれば有機酸塩も無機酸塩と同様に、加熱によつて先づ Base-anhydride と Acid-anhydride に分解し、此の Acid-anhydride が Ketone 類を生ずる反応は Base-anhydride が加速するものであると考へてゐる。例へば Ca-Acetate から先づ Acetic-anhydride と CaO お生じ之等が二次的に Acetone お與へるものであるとした。然るに比較される可き条件下の分解に於ては、Acetic-anhydride は極く少量の Acetone と Acetylacetone お與へるに過ぎない。而も Acid-anhydride 類は塩自体自身よりも熱に対して安定なものであり、⁸⁾ 之れを Ketone 類生成の中間と考へ難い。

Neunhoeffer と Paschke¹⁰⁾ は Trimethylacetic acid ; α,α,α' -Tetra-methyladipic acid の Ca 塩を熱分解する時、期待される Ketones お與へず、Isobutyric acid の Ca 塩を乾溜によつて所期の diisopropylketone お與へると云う事實に立脚して、有機塩の α の炭素に少なくとも一箇の水素原子を保有することが Ketone を生成する爲に不可欠の因子である事を指摘して此の分解反応の中間体として β -Ketonic acid の生成を主張した。例えば



然し此の假定に問題の α 炭素に H を有しない芳香族有機酸塩からの Ketone 生成は、原著者等も認めて居る如く例外と見做さなくてはならないという難点がある。¹²⁾

近年 Kenner と Morton¹¹⁾ は種々の有機酸鉛塩に就いて、其の熱分解の際良好な収量で対

應する Keton お得た。而して Carbon 酸塩から炭化水素又わ Ketone の生成機構わ

$\text{RCOO}^- + \text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OPb}^+ \end{smallmatrix} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{PbO} + \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix} \text{CO}$ なる反應によるものであり、此の反應に於て Me^{++} と RCOO^- とに“イオン化”する事お避ける爲に試料の乾燥が特に必要であると述べている。

以上の諸説わ反應機構に関する主なるものであるが反應機構お満足な程度に説明し得たものとわ言い難い。

(1950年2月10日受理)