

# 脂肪酸誘導体に関する研究 (第4報)

## デカルボン酸の酸性エステルの製法に就て (その2)

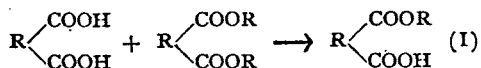
塚本長太郎 太田次作

### Studies on Fatty Acid Derivatives IV

#### On the Preparation of Monoester of Dicarboxylic Acid. (2)

Tyo-taro Tukamoto and Zisaku Ohta

先に塚本, 山川<sup>1)</sup>はデカルボン酸の酸性エステルの製法として(I)式の如く遊離デカルボン酸とデエステルの当量を封管中加熱して酸性エステルとする交換分解法を發表したが, 今回著者等は遊離酸とデエステルの量的割合, 加熱温度, 加熱時間等の変化のモノエステル生成量に及ぼす影響について実験した結果を報告する.



第1表は遊離酸対デエステルのモル比を変えた場合の結果で, 加熱温度, 加熱時間, 実験操作等は前報<sup>1)</sup>と同じである. 收得率のAは原料の遊離デカルボン酸, Bは原料のデエステルに対する生成モノエステルの%であり, Cは上記

(I) 式を完全方程式にした場合, 原料の遊離酸或はデエステルの内, モル比が1の方を基準にして計算した理論値に対する実験値の%である. 表によれば原料の遊離酸が過剰の際はBの値が上り, 原料のデエステルが過剰の際はAの値が上るのは当然であるが, Cの値を比較すると琥珀酸, アデピン酸の場合はいずれも原料の遊離酸対デエステルのモル比が3:1の場合にモノエステルの生成量が一番多く, 原料関係からも遊離酸を過剰に使う方が好都合である.

ついでに芳香族のデカルボン酸であるフタル酸についても実験したが, モノエステルの收得量は脂肪酸系に較べて大分悪い. 尙参考のため塚本, 山川<sup>1)</sup>の実験結果を併記しておいた.

第1表 (加熱温度200°C, 加熱時間20時間)

研究者	遊離酸g	デエステルg	遊離酸対デエステルのモル比	反応成績体 g			モノエステルの收得率%		
				モノエステル	デエステル	遊離酸	A	B	C
塚本・太田	琥珀酸	琥珀酸 デチルエステル							
	2.0	3.0	1:1	1.3	2.1	0.9	65.0	43.3	27.0
	4.0	3.0	2:1	1.7	1.8	2.9	42.5	56.6	35.4
	6.0	3.0	3:1	2.5	0.6	4.4	41.6	83.3	52.1
	2.0	6.0	1:2	2.0	3.5	0.5	100.0	33.3	41.6
2.0	12.0	1:3	1.5	10.0	0.3	75.0	12.5	31.2	
塚本・山川	1.0	1.5	1:1	0.7	1.0	0.8	70.0	46.6	29.1
塚本・太田	アデピン酸	アデピン酸 デチルエステル							
	1.0	1.4	1:1	0.8	0.8	0.5	80.0	57.1	33.3
	3.0	1.4	3:1	1.3	0.4	2.0	43.3	92.8	54.1
	1.0	2.8	1:2	0.7	2.6	0.2	70.0	25.0	29.1
塚本・山川	3.0	4.2	1:1	2.0	1.5	1.5	66.6	47.6	27.7

1) 薬学雑誌 64, 131

	フタル酸	フタル酸 ジエチルエステル							
塚本・太田	1.0	1.3	1:1	0.2	0.8	0.6	20.0	15.0	9.0
〃	3.0	1.3	3:1	0.7	1.2	1.3	23.3	54.0	32.0
〃	1.0	2.6	1:2	0.6	2.0	0.3	60.0	23.0	26.0

第2表は加熱温度 160~170°C, 加熱時間20 時間はモノエステルの收得量は大いに減少す  
時間の場合の結果であるが、琥珀についてはモ  
ノエステルの收得量が少し下り、アデピン酸に  
る。

第 2 表 (加熱温度 160~170°C, 加熱時間20時間)

研究者	遊離酸g	ジエステル g	遊離酸対 ジエステ ルのモル 比	反 応 成 績 体 g			モノエステルの收得率%			
				モノエス テル	ジエス テル	遊離酸	A	B	C	
塚本・太田	琥珀酸	琥珀酸 ジエチルエステル								
	1.0	1.5	1:1	0.6	1.2	0.6	60.0	40.0	24.3	
	〃	2.0	1.5	2:1	0.8	0.9	1.5	40.0	53.3	32.0
	〃	3.0	1.5	3:1	1.1	1.0	2.0	36.6	73.3	44.0
	〃	1.0	3.0	1:2	0.5	1.5	1.0	50.0	16.6	20.2
〃	1.0	6.0	1:3	0.7	4.3	0.4	70.0	11.6	28.3	
塚本・太田	アデピン 酸	アデピン酸 ジエチルエステル								
	1.0	1.4	1:1	0.3	1.0	0.8	30.0	21.4	13.6	
	〃	3.0	1.4	3:1	0.5	0.8	2.4	16.6	35.7	21.7
〃	1.0	2.8	1:2	0.4	2.1	0.5	40.0	14.2	18.1	

第3表は加熱温度 160~170°C 加熱時間10時 好であるが、アデピン酸については極めて悪い  
間の場合の結果であるが、琥珀酸については第 成績である。  
1表よりも、モノエステルの收得量は少しく良

第 3 表 (加熱温度 160~170°C, 加熱時間10時間)

研究者	遊離酸g	ジエステル g	遊離酸対 ジエステ ルのモル 比	反 応 成 績 体 g			モノエステルの收得率%			
				モノエス テル	ジエス テル	遊離酸	A	B	C	
塚本・太田	琥珀酸	琥珀酸 ジエチルエステル								
	1.0	1.5	1:1	1.0	0.2	0.7	100.0	66.6	40.7	
	〃	2.0	1.5	2:1	1.1	0.6	1.3	55.0	73.3	44.0
	〃	3.0	1.5	3:1	1.4	0.6	2.6	46.6	93.3	56.0
	〃	1.0	3.0	1:2	1.2	1.7	0.6	120.0	40.1	48.6
〃	1.0	6.0	1:3	0.4	4.3	0.1	40.0	6.7	16.2	
塚本・太田	アデピン 酸	アデピン酸 ジエチルエステル								
	1.0	1.2	1:1	0.3	1.0	0.8	30.0	25.0	13.6	
	〃	3.0	1.2	3:1	0.2	0.7	2.9	6.6	16.6	8.6
〃	1.0	2.4	1:2	0.3	1.9	0.9	30.3	12.5	13.6	

従来デカルボン酸モノエステルの一般的製法として知られているのは酒精硫酸法<sup>2)</sup>、部分的鹼化法<sup>3)</sup>、加圧半エステル化法<sup>3)</sup>、加圧半鹼化法<sup>3)</sup>等であるが、今アツエライン酸を使用した浅野三千三氏の実験成績<sup>3)</sup>を表にしたのが第4表である。Aは原料の酸或はデエステルに対する生成モノエステルの%であり、Bは理論値に対する実験値の%である。第1表のA或はBと第4表のAを比較すると、この加圧半エステル化法と加圧半鹼化法は共に交換分解法よりも劣っていることが分る。又加圧半エステル化

法、加圧半鹼化法は共に加圧加熱であるため肉厚のボンベン管を使用せねばならないが、交換分解法においては殆んど圧がかゝらないので、実験室的製造のためには普通の試験管に封入して実験を行うことが出来る。

本研究終了後 E. Fourneau 等<sup>4)</sup> がデカルボン酸とそのデエステルを開放器中加熱してモノエステルの生成することを報じているのを知つたが、その際の収得量は本研究の場合と大差ない。

(昭和26年2月25日受理)

第 4 表

酒精硫酸法	アツエライン酸 50g	酒 精 30g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60g	モノエステル 16g	デエステル 25g	回収アツエライン酸 14.5g	収得率	収得率
							A%	B%
							32.2	27.9
加圧半エステル化法 (150°C, 6hr)	アツエライン酸 10g	無水酒精 7g		モノエステル 5.5g	デエステル 4.0g	回収アツエライン酸 2.0g	55.0	47.8
加圧半鹼化法 (150°C, 6hr)	アツエライン酸 デエステル 32g	水 5cc		モノエステル 15.0g	アツエライン酸 2.0g	回収デエステル 10.0g	46.8	40.8

2) Blaise, Koeler : C. r. 148, 489. 3) 浅野三千三 : 薬学雑誌, 44, 75. 4) E. Fourneau et S.Sabetay: Bull. soc. chim. (4) 43, 859.