

脂肪酸誘導体に関する研究 (第2報)

ジカルボン酸の酸性エステルの製法に就て (その1)¹⁾

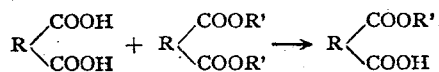
塚本長太郎 山 川 寛

Studies on Fatty Acid Derivatives. II On the Preparation of monoester of Dicarboxylic Acid (1)

Tyo-taro Tukamoto and Hiroshi Yamakawa

ジカルボン酸の酸性エステル(半エステル)製造法としては遊離のカルボン酸を封管中アルコールと加熱するか逆にジエステルをアルカリで半鹼化する方法が普通行はれてゐる。琥珀酸の酸性エステルを造るのにその無水物にアルコールを作用して好収量で容易に酸性メチルエステルが得られること²⁾などは特殊の例で一般ジカルボン酸に適用出来る方法ではない。

著者は計算量の遊離ジカルボン酸とジエステルを混じ封管中加熱することに依り次式の如く酸性エステルが生成することを認めた。



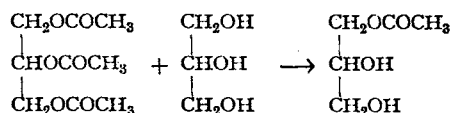
例1: 琥珀酸 1g, ジエチルエステル 1.5g, の混合物を封管中 200° 前後で約10時間加熱し冷後内容物にエーテルを加へると琥珀酸が析出する。(0.8g.) エーテル液はエーテルを溜去し残渣を減圧蒸溜し溜出物を中性物質と酸性物質に分けることに依り 0.7g. の酸性エステル,

1.0g. のジエチルエステルを得た。

例2: アツエライン酸 2g, ジエチルエステル 2.7g, を 200° で20時間加熱することに依りジエチルエステル 5g, 酸性エステル 0.7g, アツエライン酸 1.3g を得た。

例3: アデピン酸 3g, ジエチルエステル 4.2g の混合物を 200° で20時間加熱することに依りジエチルエステル 5g, 酸性エステル 2.0g, アデピン酸 1.5g を得た。上例の様に或る平衡状態に達すると反応が進行しないのであつて温度を上げ加熱時間を長くしても殆ど酸性エステルの得量は変化しない。

本製法はポリオキシ化合物の部分的アセチル化合物を造る際の所謂 *Reacety lieren*³⁾ に相当する方法である。



(昭和18年9月14日受理)

1) 薬学雑誌, 64, 131 発表. 2) W. M. Cumming: Systematic Organic Chemistry. p. 259

3) Lassar Cohn: „Arbeitsmethoden” S. 12.