



Title	ジカルボン酸無水物の熱分解によるポリケトジカルボン酸の合成
Author(s)	関根, 幸弘; Sekine, Yukihiro; 高田, 善之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 55, 123-128
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40971
Type	departmental bulletin paper
File Information	55_123-128.pdf



ジカルボン酸無水物の熱分解による ポリケトジカルボン酸の合成

関根 幸弘*
高田 善之**

(昭和44年7月11日受理)

Synthese von Polyketodikarbonsäuren durch Pyrolyse von Dikarbonsäurehydriden

Yukihiro SEKINE
Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am 11. Juli 1969)

Zusammenfassung

Polyketodikarbonsäuren wurden durch Pyrolyse von Polysäureanhydriden der höheren Dikarbonsäuren synthetisiert.

Die Pyrolyse von Polysäureanhydrid aus Azelain- und Sebacinsäure bei 300–350°C ergab Polyketodikarbonsäuren, deren mittleres Molekulargewicht 500–600 war. Monoketodikarbonsäuredimethylester und Diketodikarbonsäuredimethylester wurden mit Vakuumdestillation von Dimethylester dieses Produktes erhalten. Dimethylester ergab bei Hydrolyse freie Säure.

Aus Azelainsäure wurden Pentakon-8-on-1, 15-dikarbonsäuredimethylester, Trikon-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäuredimethylester und freie Säure von dieser, Fp. 125–128°C, erhalten. Aus Sebacinsäure wurden Nonadecan-9-on-1, 17-dikarbonsäuredimethylester, Hexakosan-9, 18-dion-1, 26-dikarbonsäuredimethylester und freie Säure von dieser, Fp. 125–128°C, erhalten.

1. 緒 言

対称ケトジカルボン酸 $\text{CO}[(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}]_2$ の合成法としてはジカルボン酸モノエステルの鉄塩を熱分解する方法¹⁾, ジカルボン酸モノエステルを酸塩化物にし, トリエチルアミンで処理してケテンに導き, ケテン二量体にして加水分解する方法²⁾, ジカルボン酸モノエステル塩のエステル縮合による方法等がある。

著者等はアゼライン酸及びセバチン酸等の高級ジカルボン酸の金属塩を熱分解することに

* 合成化学工学科 高分子化学講座

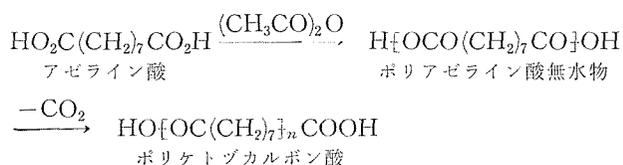
** 住友化学工業 KK 新浜工場勤務

より、ポリケトジカルボン酸が生成することを報告した⁴⁾。ひき続きポリケトジカルボン酸の合成法について研究し、ポリ酸無水物を熱分解することによりモノケトジカルボン酸及びポリケトジカルボン酸を合成することが出来たので報告する。

ジカルボン酸無水物の中でコハク酸とグルタル酸の無水物は熱に対して安定であり、加熱によりそのまま蒸溜可能である。アジピン酸とピメリン酸の無水物は加熱により脱炭酸反応を起して、それぞれシクロペンタノンとシクロヘキサノンを生成する。

アゼライン酸のような高級ジカルボン酸の無水物では環化が困難であるから、脱炭酸反応により鎖状のケトンを生成する可能性が考えられる。末端のカルボキシル基が分解しなければポリケトジカルボン酸が生成する筈である。

以上のような考えのもとにアゼライン酸とセバチン酸のポリ酸無水物を用いて、熱分解によるポリケトジカルボン酸の生成について検討した。その結果予想したようにポリケトジカルボン酸が生成することを認めた。



得られたポリケトジカルボン酸は熱アセトンに可溶であり、平均分子量は500~600程度であった。

此のポリケトジカルボン酸をジメチルエステルにして減圧蒸溜し、モノケトジカルボン酸とジケトジカルボン酸のジメチルエステルを分離した。なおこれ等のジメチルエステルを加水分解して遊離の酸を得た。

アゼライン酸からは Pentadecan-8-on-1, 15-dikarbonsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ とそのジメチルエステル及び Tricosan-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$ とそのジメチルエステルを得た。

セバチン酸からは Heptadecan-9-on-1, 17-dikarbonsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ とそのジメチルエステル及び Hexacosan-9, 18-dion-1, 26-dikarbonsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ とそのジメチルエステルを得た。

これらの化合物の中でジケトジカルボン酸とそのジメチルエステルはいずれも文献に記載の無い新化合物である。

2. 実験の部

2.1 アゼライン酸からポリケトジカルボン酸の合成

(1) ポリアゼライン酸無水物⁵⁾の製造

ナス型コルベンにアゼライン酸 9.4 g (1/20 モル)、無水酢酸 50 g をいれ還流下に約 2 時間

煮沸する。無水酢酸を常圧で留去し次に減圧下に留去する。コルベン中に粘稠なポリアゼライン酸無水物が残留する。熱分解には此のポリ酸無水物をそのまま使用した。

(2) ポリアゼライン酸無水物の分子量

粗製のアゼライン酸無水物をベンゾールに溶解し、過剰の石油エーテル中に加える。析出物を濾別し石油エーテルで洗浄した物を試料として分子量を測定した。Fp. 59~62°C (文献値は 53~53.5°C⁵⁾)。

試料をベンゾールに溶解し、蒸気圧方式の分子量測定装置 (日立製作所製) で分子量を測定した。平均分子量 3520 を得た。

(3) ポリアゼライン酸無水物の熱分解

a. アゼライン酸 9.4 g を無水酢酸で脱水して得たポリ酸無水物をそのまま金属浴で 310~340°C に 1 時間加熱して熱分解する。加熱終了後に生成物を水酸化ナトリウム水溶液と加熱して不溶物を濾別する。濾液を塩酸で酸性にする。加熱し、熱時に濾過、熱湯で洗浄する。濾液と洗液の冷却により未反応のアゼライン酸が析出するから濾別し回収する。

熱湯で洗浄した析出物を乾燥し熱アセトンに溶解する。多量のヘキサン中に注加し、析出物を濾別、乾燥する。ポリケートジカルボン酸の収量 5.3 g, Fp. 86~94°C, 中和滴定による平均分子量 530。

回収アゼライン酸の量 0.2 g。

b. アゼライン酸 18.8 g を無水酢酸で脱水して得たポリ酸無水物を 300~310°C に 20 分間加熱して熱分解し a. と同様に処理する。ポリケートジカルボン酸の収量 11.2 g, Fp. 84~89°C, 中和滴定法による平均分子量 510。

回収アゼライン酸の量 0.8 g。

2.2 セバチン酸からポリケートジカルボン酸の合成

(1) ポリセバチン酸無水物の製造

セバチン酸 10.1 g (1/20 モル), 無水酢酸 50 g を還流下に 2 時間煮沸する。過剰の無水酢酸を常圧で留去し次に減圧下に留去する。残留するポリセバチン酸無水物をそのまま熱分解した。

(2) ポリセバチン酸無水物の熱分解

a. セバチン酸 10.1 g から製造したポリ酸無水物をそのまま金属浴中で 300~310°C に 30 分間加熱する。加熱終了後に水酸化ナトリウム水溶液と加熱して溶解し、濾過する。濾液を塩酸で酸性にして加熱する。熱時に濾過し熱湯で洗浄する。濾液と洗液の冷却により未反応のセバチン酸が析出する。濾別し回収する。

熱湯で洗浄した析出物を乾燥し、熱アセトンに溶解する。多量のヘキサン中に注加し、析出物を濾別、ヘキサンで洗浄する。ポリケートジカルボン酸の収量 5.4 g, Fp. 94~100°C, 中和滴定による平均分子量 540。

回収セバチン酸の量 2.3 g。

b. セバチン酸 20.2 g から製造したポリ酸無水物を 280~320°C で 30 分間熱分解する。以下 a. と同様に処理して、ポリケートジカルボン酸 13.2 g を得た。Fp. 96~101°C, 中和滴定法による平均分子量 555。

回収セバチン酸の量 5.0 g。

2.3 ポリケートジカルボン酸からモノケートジカルボン酸及びジケートジカルボン酸の分離

(1) アゼライン酸からのポリケートジカルボン酸のメチルエステル

アゼライン酸 37.6 g から製造したポリケートジカルボン酸をメタノール 300 ml, 濃硫酸 0.5 ml と還流下に 5 時間煮沸した後に過剰のメタノールを留去する。ベンゾールを加えて残留物を溶解し, 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄する。ベンゾール溶液からベンゾールを留去してジメチルエステルを得た。

a. Pentadecan-8-on-1, 15-dikarbonsäuredimethylester $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ の分離

ポリケートジカルボン酸ジメチルエステルを減圧蒸溜して Kp. 207~230°C/2 mm の留分を集める。収量約 3 g。再留して Kp. 204~208°C/1.5 mm の留分を集め, 石油エーテルから再結晶する。Fp. 59.5~61°C。Pentadecan-8-on-1, 15-dikarbonsäuredimethylester に一致する。

分子量 (蒸気圧方式, 日立製作所製で測定)

測定値 342.5

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_5$ としての計算値 352.0

b. Tricosan-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäuredimethylester $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ の分離

ポリケートジカルボン酸ジメチルエステルから Kp. 207~230°C/2 mm を留去した後に Kp. 250~280°C/2 mm の留分を集める。収量 2.6 g。再留して Kp. 260~270°C/1.5 mm の留分を集め, リグロインから再結晶する。Fp. 84.5~87°C。Tricosan-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäuredimethylester に一致する。

分子量 (蒸気圧方式)

測定値 476.0

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_6$ としての計算値 468.7

c. Tricosan-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäure $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

上述 b. のジメチルエステル 1 g を水酸化カリウム 1 g, 水 2 ml, メタール 8 ml の溶液と還流下に 5 時間煮沸する。メタノールを留去し水を加えて溶解, 濾過する。濾液を塩酸酸性にし, 析出物を濾別, 水洗する。ベンゾールから再結晶, Fp. 125~128°C。

元 素 分 析

	C	H
分 析 値	67.88	9.90
$C_{25}H_{44}O_6$ としての計算値	68.15	10.07

(2) セバチン酸からのポリケートジカルボン酸のメチルエステル

セバチン酸 20.2 g から得たポリケートジカルボン酸をメタノール 300 ml, 濃硫酸 0.5 ml と還流下に 5 時間煮沸する。メタノールを留去し残留物にベンゾールを加えて溶解する。ベンゾール溶液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し, ベンゾールを留去してジメチルエステルを得た。

a. Nonadecan-9-on-1,17-dikarbonsäuredimethylester $CH_3O_2C(CH_2)_8CO(CH_2)_8CO_2CH_3$

の分離

ポリケートジカルボン酸ジメチルエステルを減圧蒸溜し Kp. 200~240°C/2 mm の留分を集める。収量 4.5 g。再留して Kp. 223~228°C/1.5 mm の留分を集め, 石油エーテルから再結晶する。Fp. 63~64.5°C。Nonadecan-9-on-1,17-dikarbonsäuredimethylester に一致する。

分子量 (蒸気圧方式)

測 定 値	385.0
$C_{21}H_{38}O_5$ としての計算値	370.5

b. Hexacosan-9,18-dion-1,26-dikarbonsäuredimethylester $CH_3O_2C(CH_2)_8CO(CH_2)_8CO(CH_2)_8CO_2CH_3$ の分離

ポリケートジカルボン酸ジメチルエステルから Kp. 200~240°C/2 mm の留分を留去した後 Kp. 250~280°C/1.5 mm の留分を集める。収量 1.5 g。再留して Kp. 260~280°C/1.5 mm の留分を集め, リグロインから再結晶する。Fp. 82.5~85°C。Hexacosan-9,18-dion-26-dikarbonsäuredimethylester に一致する。

分子量 (蒸気圧方式)

測 定 値	514.2
$C_{30}H_{54}O_6$ としての計算値	510.7

c. Hexacosan-9,18-dion-1,26-dikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_8CO(CH_2)_8CO(CH_2)_8CO_2H$

ジメチルエステル 1 g に水酸化カリウム 1 g, 水 2 ml, メタノール 8 ml の溶液を加えて還流下に 5 時間煮沸する。メタノールを留去し, 水を加えて溶解, 濾過する。濾液を塩酸酸性にし, 析出物を濾別, 水洗する。ベンゾールから再結晶する。Fp. 125~128°C。Hexacosan-9,18-dion-1,26-dikarbonsäure に一致する。

元 素 分 析

	C	H
分 析 値	69.40	10.13
$C_{28}H_{50}O_6$ としての計算値	69.67	10.44

3. ま と め

環状ケトンの生成が困難な高級ジカルボン酸のポリ酸無水物は熱分解によりポリケトジカルボン酸を生成する可能性があるので、アゼライン酸とセバチン酸のポリ酸無水物を用いて熱分解を検討した。

アゼライン酸、セバチン酸のポリ酸無水物を 300~350°C で熱分解してポリケトジカルボン酸を得た。生成物の平均分子量は 500~560 であった。

得られたポリケトジカルボン酸をジメチルエステルにし、減圧蒸溜してモノケトジカルボン酸ジメチルエステルとジケトジカルボン酸ジメチルエステルを分離した。

アゼライン酸からは Pentadecan-8-on-1, 15-dikarbonsäuredimethylester と Tricosan-8, 16-dion-1, 23-dikarbonsäuredimethylester を得た。

セバチン酸からは Nonadecan-9-on-1, 17-dikarbonsäuredimethylester と Hexacosan-9, 18-dion-1, 26-dikarbonsäuredimethylester を得た。

文 献

- 1) Ruzicka, L., Brugger, W., Seidel, c. F. u. Schinz, H.: Helv. Chim. Acta **11** (1928), p. 496.
Stoll, M.: Helv. Chim. Acta **31** (1948), p. 143.
- 2) Blomquist, A. T., Johnson, J. R., Diugid, L. I., Schillington, J. K. u. Spencer, R. D.: J. Am. Chem. Soc. **72** (1952), p. 4203.
- 3) Clement, R.: Bull. Soc. Chim. France (1963), p. 150. Chem. Abst. **58** (1963), 13785. Compt. Rend. **254** (1962), 2794. Chem. Abst **57** (1962), 4533.
- 4) 高田・関根: 工学部研究報告, 55 号, p. 111 (1969),
- 5) Hill, J. W., Carothers, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **55** (1933) 5023.