



Title	ジカルボン酸塩の熱分解によるポリケトジカルボン酸の合成
Author(s)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 関根, 幸弘 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 55, 111-122
Issue Date	1970-03-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40974
Type	departmental bulletin paper
File Information	55_111-122.pdf



ジカルボン酸塩の熱分解による ポリケトジカルボン酸の合成

高田 善之*
関根 幸弘**

(昭和44年7月11日受理)

Herstellung der Polyketodikarbonsäure durch Pyrolyse von Dikarbonsäuresalzen

Yoshiyuki TAKATA
Yukihiro SEKINE

(Eingegangen am 11, Juli 1969)

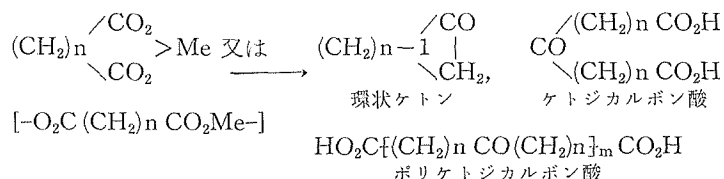
Zusammenfassung

Wir versuchten eine Synthese der Polyketodikarbonsäure durch Pyrolyse der Metallsalzen von Azelainsäure und Sebacinsäure, unter andern der Salzen von Zn Cd, Mn, Co, Ni, Fe, Pb, Mg usw.

Nach der Pyrolyse bei Temperaturen um 330-400°C, ausscheidet man das Reaktionsgemisch vier Teile: Acetonlöslichen Teil (I) (mittleres Molekulargewicht 500-630), Xylollöslichen Teil (II) (mittleres M.G. 600-950), Eisessiglöslichen Teil (III) (mittleres M.G. 1000-1600) und Nichtlöslichen Teil (IV). Zn-salz bereitet (I) reichlich, wie Cd-salz bereitet (III) und Pb-salz bereitet (IV) im überfluss. Mn-, Co-, Mg-salz bereiteten (I), (II), (III) und (IV) nebeneinander fast in gleichem Ausbeute. Fe(II)-salz bereitet (I), (II), (III) und (IV), jedoch Polyketodikarbonsäure nicht entsteht aus Fe(III)-salz. Ni-salz bereitet Caprylsäure usw., aber Polyketodikarbonsäure nicht entsteht daraus.

1. 緒 言

ジカルボン酸塩を熱分解する場合に環状ケトン、ケトジカルボン酸及びポリケトジカルボン酸の生成が考えられる。



* 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

ジカルボン酸塩の n が 4 と 5 の場合には環状ケトンが非常に出来易いが、それ以上になると環状ケトンは生成し難くなる。更に n の数が増して 14 以上になると再び環状ケトンの生成量が増加することが知られている。しかしケトジカルボン酸及びポリケトジカルボン酸の生成について研究は非常に少ない。

L. Ruzicka¹⁾ はアゼライン酸モノエチルエステルを鉄粉と加熱して、モノケトジカルボン酸を合成している。C. Paquot²⁾ はセバチン酸のカドミウム塩の熱分解により分子量が 1500～1600 のポリケトジカルボン酸が得られることを報告している。

我々はジカルボン酸塩の熱分解によるポリケトジカルボン酸の合成を研究する目的で、ジカルボン酸塩の熱分解を検討して新知見を得たので報告する。

2. 実験と結果

ジカルボン酸としてはアゼライン酸及びセバチン酸を用い、カドミウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、マンガン、ニッケル、コバルト、第一鉄、第二鉄、バリウム、カルシウム等の塩について熱分解を行ない、ポリケトジカルボン酸の生成について検討した。

2.1 ジカルボン酸塩の製造

ジカルボン酸塩はジカルボン酸と金属粉末の混合物を加熱する方法（直接法）とジカルボン酸のナトリウム塩水溶液に金属の塩化物又は硝酸塩の水溶液を加えて複分解で製造する方法（複分解法）のいずれかにより製造した。

(1) 直接法：ジカルボン酸と計算量上り少過剰の金属粉末とを混合して加熱し、徐々に温度を 250～260°C にまで上昇させて反応を終了させた。この生成物を精製しないでそのまま熱分解した。亜鉛、マグネシウム、鉄等の塩の製造に用いた。

(2) 複分解法：還流冷却器、かきまぜ器をつけたコルベンにジカルボン酸 0.1 モル、水 50 ml を入れて加温し、フェノールフタレインを指示薬として 4-N 水酸化ナトリウム溶液約 50 ml を加えて中和した。かきまぜながら金属塩 0.11 モルを水 100 ml に溶解した溶液を加えた。直ちにジカルボン酸の金属塩を析出した。還流下に 30 分～1 時間煮沸して放冷し、熟成させて濾過、水洗、十分に乾燥して熱分解に用いた。



2.2 ジカルボン酸塩の熱分解

ジカルボン酸の金属塩は熱の伝導性が良くないので、多量を反応させると熱分解が不均一なり実験結果の再現性が悪くなる。従って比較的少量ずつ熱分解した。

100 ml のナス型コルベンにジカルボン酸の金属塩をいれ、窒素ガスを弱く通しながら金属浴（鉛 50, 錫 50）で所定の温度に加熱して熱分解した。

熱分解後に反応生成物をコルベンから取り出し、十分粉碎してから 3～5% の塩酸又は硝

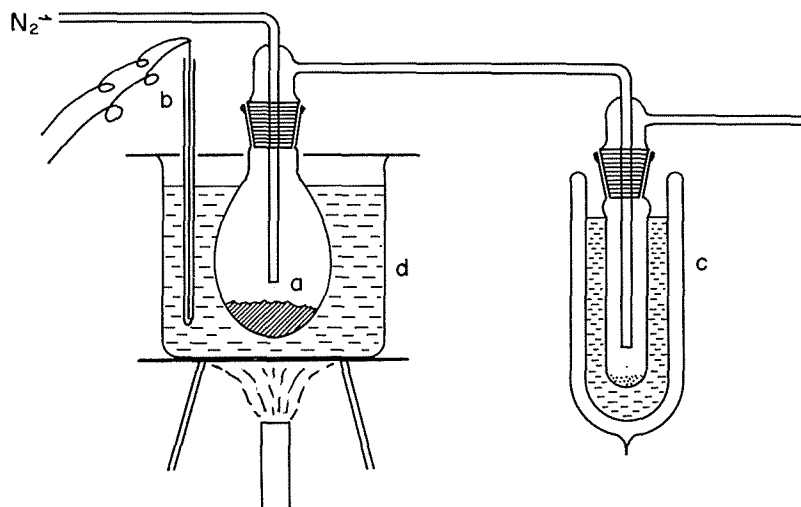


図-1 実験装置

a 反応容器 b 熱電対 c トラップ d 金属浴

酸と還流下に加熱して金属の炭酸塩又は酸化物を溶解した。熱時に難溶物を濾別、熱湯で洗浄、濾液と洗液とを合して放冷し析出する未反応の二塩基酸を回収した。

濾別した難溶物を乾燥し、アセトン、キシロール、氷酢酸の順で熱抽出を行ない、アセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物、不溶物に分別した。抽出液から溶媒の大部分を留去し、それぞれに水、ヘキサン、水を加えた。析出物を濾別し乾燥した。更に精製する為にアセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物をそれぞれアセトン、キシロール、氷酢酸に加熱して溶解し、過剰のヘキサン中に注加した。析出物を濾別しヘキサンで洗浄、乾燥した。

2.3 熱分解生成物の化学構造

アゼライン酸及びセバチン酸の塩を熱分解して得た生成物のアセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物及び不溶物について、臭化カリウム錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。いずれも非常に類似したスペクトルを与えており、金属の種類による差はスペクトルの上では認められなかった。

1700~1705 cm^{-1} にカルボニル基にもとづく吸収、1405 cm^{-1} にカルボキシル基にもとづく吸収、910 cm^{-1} に水酸基にもとづく吸収が認められた。

ジカルボン酸塩の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルは 8-keto-pentadecan-1, 15-dikarbonsäure の赤外吸収スペクトルに酷似しており、熱分解生成物はいずれもポリケトジカルボン酸の化学構造を有するものと推定した。

2.4 熱分解生成物の分子量

ジカルボン酸塩の熱分解生成物はポリケトジカルボン酸と推定されるので、アルカリ溶液で滴定して分子量を測定した。

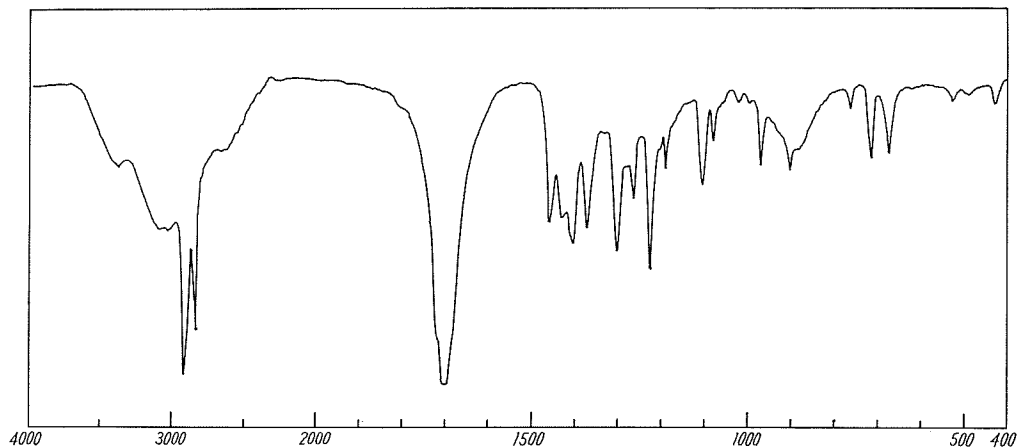


図-2 アゼライン酸カドミウムの熱分解生成物-アセトン可溶物の IR-スペクトル

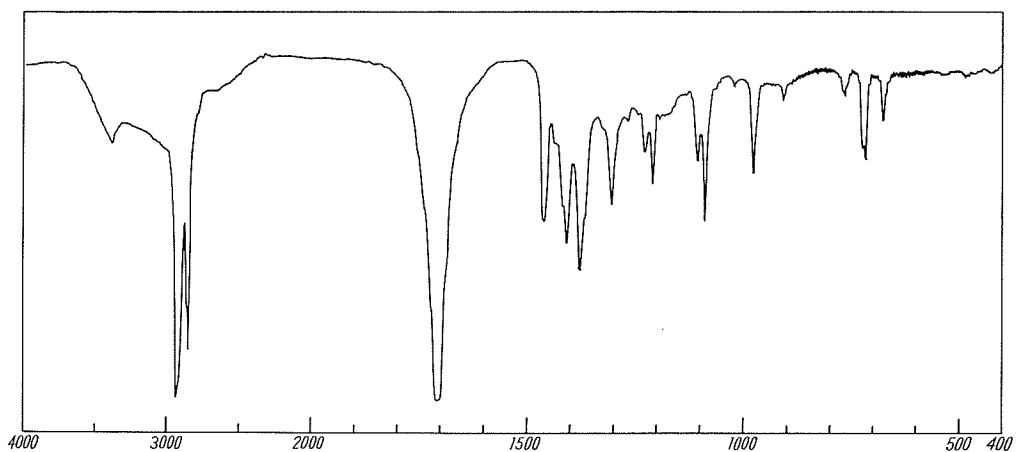


図-3 アゼライン酸カドミウムの熱分解生成物-キシロール可溶物の IR-スペクトル

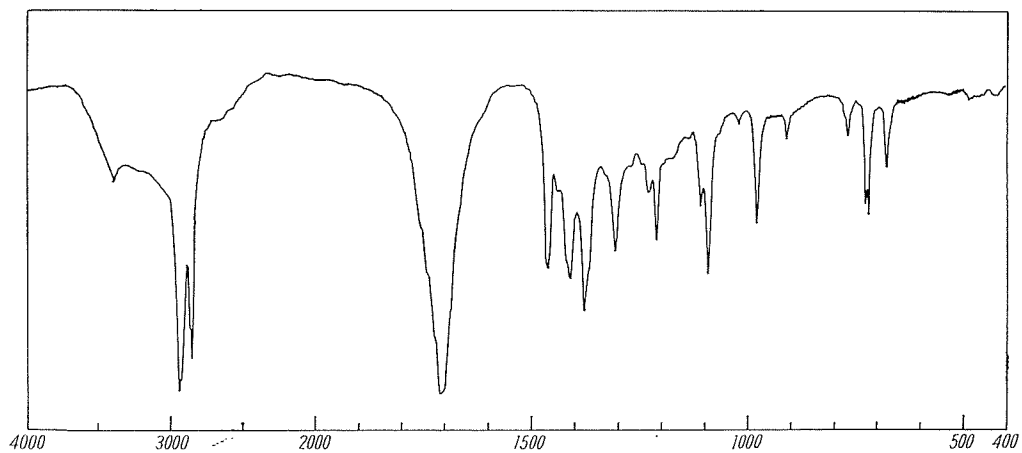


図-4 アゼライン酸鉛の熱分解生成物・氷酢酸可溶物の IR-スペクトル

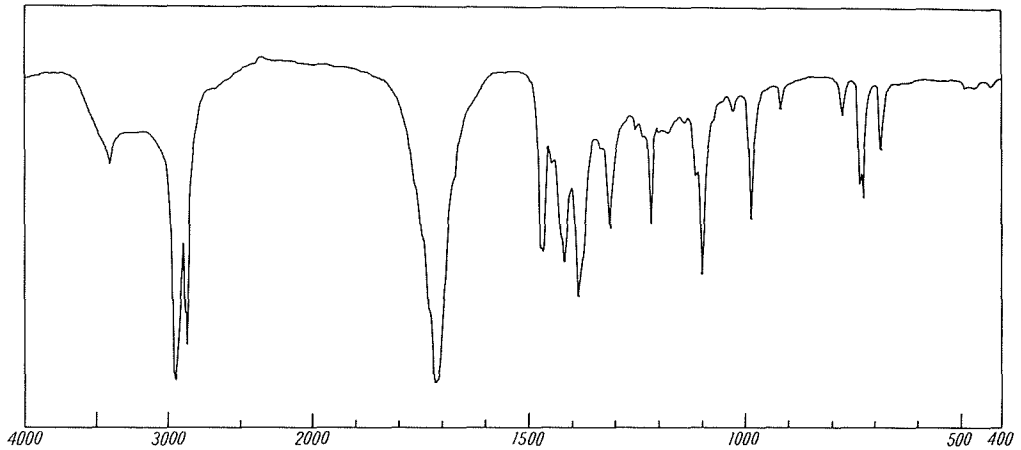


図-5 アゼライン酸鉛の熱分解生成物・不溶物の IR-スペクトル

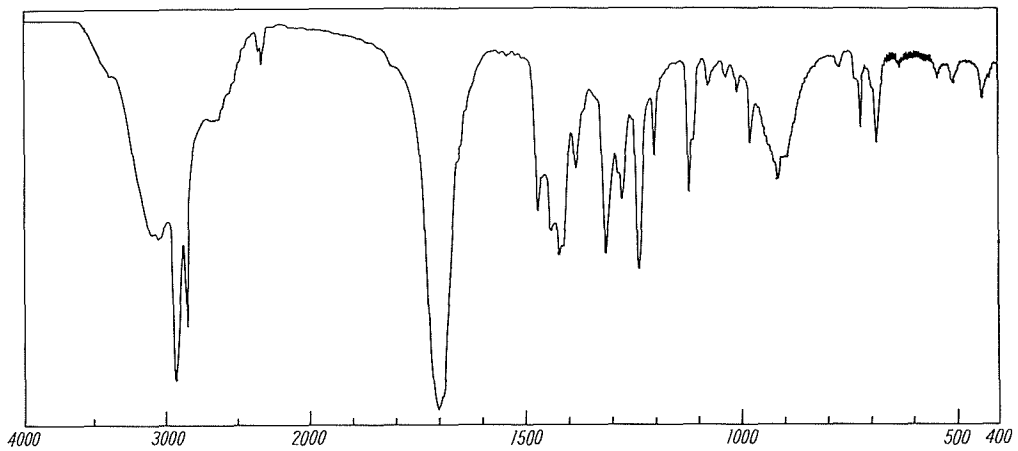


図-6 8-ketopentadecandikarbonsäure の IR-スペクトル

試料約 0.4 g を精秤し、精製したベンジルアルコール 10 ml に溶解してからクロロホルム 10 ml を加える。フェノールフタレインを指示薬にして 0.1 N 水酸化ナトリウム・エタノール溶液で滴定する。

アセトン可溶物は低分子量であり、平均分子量は 540~620 程度であった。

例えばアゼライン酸カドミウムの熱分解で得たアセトン可溶物は 580、セバチンカドミウムから得たアセトン可溶物は 540 であった。

キシロール可溶物の平均分子量は 700~900 であった。

例えばアゼライン酸のカドミウム塩及び亜鉛塩から得たキシロール可溶物はそれぞれ 930 と 710 であった。

氷酢酸可溶物の平均分子量は 900~1700 であった。

例えばアゼライン酸のカドミウム塩及びマンガン塩から得た物の分子量はそれぞれ 1630

と 1650 であった。

不溶物は一般溶剤に難溶であり、分子量の測定は出来なかった。高分子量のポリケトン是一般溶剤に難溶であることが知られているので、不溶物の赤外吸収スペクトルが 8-ketopentadecan-1, 15-dikarbonsäure の赤外吸収スペクトルに酷似していることと合せて考えて、不溶物は可なり分子量の大きなポリケトジカルボン酸であると推定した。

2.5 固有粘度の分子量との関係

ポリケトジカルボン酸の分子量と固有粘度との関係を求めた。

ポリケトジカルボン酸としてはアゼライン酸カドミウムを熱分解して得たポリケトジカルボン酸を用いた。試料を m-クレゾールに溶解し 40°C でオストワルド粘度計を用いて粘度を測定した。

アセトン可溶物の固有粘度は 0.051, 中和滴定による平均分子量は 570, キシロール可溶物の固有粘度は 0.086, 中和滴定による平均分子量は 880, 氷酢酸可溶物の固有粘度は 0.163, 中和滴定による平均分子量は 1570 であった。

ポリケトジカルボン酸の固有粘度の対数と平均分子量の対数とのグラフは直線になったので、固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M との関係式 $[\eta] = KM^\alpha$ (K と α は定数) の K と α を求めた。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

$$\log [\eta] = \alpha \log M + \log K \quad (2)$$

アセトン可溶物及び氷酢酸可溶物の 2 点をとり式 (2) にいれて、

$$\log 0.051 = \alpha \log 570 + \log K \quad (3)$$

$$\log 0.163 = \alpha \log 1570 + \log K \quad (4)$$

(3) と (4) 式から $K = 0.48 \times 10^{-4}$, $\alpha = 1.1$ (溶剤 m-クレゾール, 40°C) が得られた。

2.6 アゼライン酸塩の熱分解

(1) アゼライン酸カドミウムの熱分解

a. カドミウム塩の製造: アゼライン酸 18.8 g (1/10 モル) をナトリウム塩にし、硝酸カドミウム 34 g の水溶液を加えて複分解法により製造した。収量 30 g。

b. 熱分解: アゼライン酸カドミウム 30 g を 330~340°C で 30 分熱分解した。加熱終了

表—1 アゼライン酸カドミウムの熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	0.4	—	—
アセトン可溶物	2.3	108~112	580
キシロール可溶物	1.4	125~128	930
氷酢酸可溶物	5.2	140~145	1630
不 溶 物	0.3	—	—

後に希硝酸と加熱して難溶物を濾別，水洗し乾燥した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物と不溶物に分別した。その結果を表-1に示す。

(2) 亜鉛塩の熱分解

a. 亜鉛塩の製造：アゼライン酸 18.8 g をナトリウム塩にし，塩化亜鉛 15 g との複分解により製造した。収量 25 g。

b. 熱分解：亜鉛塩 25 g を 370~390°C で 30 分間熱分解した。生成物を希硝酸と加熱，難溶物を濾別，水洗，乾燥した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物と不溶物とに分別した。その結果を表-2に示す。

表-2 アゼライン酸亜鉛の熱分解生成物

	収 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	0.2	—	—
アセトン可溶物	6.0	89~99	535
キシロール可溶物	1.2	124~127	710
氷酢酸可溶物	1.6	121~129	1065
不 溶 物	0	—	—

(3) マグネシウム塩の熱分解

a. マグネシウム塩の製造：アゼライン酸 9.4 g とマグネシウム粉末 1.6 g を混合し窒素気流中で加熱した。180~200°C で水素を発生し始める。280°C で 1 時間加熱して反応を終了させ，そのまま熱分解した。

b. 熱分解：上記 a. のマグネシウム塩を 380~390°C で 40 分間熱分解し生成物を希塩酸と加熱した。不溶物を濾別，水洗，乾燥した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物と不溶物に分別した。その結果を表-3に示す。

表-3 アゼライン酸マグネシウムの熱分解生成物

	収 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	少 量	—	—
アセトン可溶物	2.1	96~103	550
キシロール可溶物	1.9	132~138	990
氷酢酸可溶物	0.2	140~146	1450
不 溶 物	1.1	—	—

(4) 鉛塩の熱分解

a. 鉛塩の製造：アゼライン酸 18.8 g をナトリウム塩にし，硝酸鉛 33.2 g との複分解により製造した。収量 44.2 g。

b. 熱分解：鉛塩 44.2 g を 330~350°C で 30 分間熱分解し，生成物を希硝酸と加熱した。

難溶物を濾別，水洗，乾燥した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物と不溶物に分別した。その結果を表-4に示す。

表-4 アゼライン酸鉛の熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	2.8	—	—
アセトン可溶物	0.2	105~116	580
キシロール可溶物	少 量	—	—
氷酢酸可溶物	0.5	142~147	1490
不 溶 物	6.5	151~156	—

(5) マンガン塩の熱分解

a. マンガン塩の製造： アゼライン酸 9.4 g をナトリウム塩にし，塩化マンガン 11 g との複分解で製造した。収量 12 g。

b. 熱分解： マンガン塩 12 g を 330~350°C で 30 分間熱分解し，生成物を希塩酸と加熱した。難溶物を濾別，水洗し乾燥した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物及び不溶物に分別した。その結果を表-5に示す。

表-5 アゼライラ酸マンガンの熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	0.2	—	—
アセトン可溶物	2.1	106~113	570
キシロール可溶物	1.9	138~146	1200
氷酢酸可溶物	0.6	147~152	1650
不 溶 物	0.5	154~158	—

(6) 第一鉄塩の熱分解

a. 第一鉄塩の製造

(i) アゼライン酸 9.4 g をナトリウム塩にし，塩化第一鉄 11 g との複分解で製造した。操作中に，特に乾燥中に若干酸化されて緑色から褐色に変色した。収量 10 g。

(ii) アゼライン酸 9.4 g，還元鉄粉 3.1 g を混合し，窒素気流中で 270~280°C に 1 時間加熱して製造した。

b. 熱分解：

(i) 複分解法で製造した第一鉄塩 10 g を 320~340°C で 30 分間加熱した。生成物を希塩酸と加熱，難溶物を濾別，水洗した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物及び可溶物に分別した。その結果を表-6に示す。複分解法で製造した第一鉄塩の熱分解ではポリケトジカルボン酸の収量は非常に低かった。此の原因は夾雑する第二鉄塩によるものと推定

し、第二鉄塩を含まない第一鉄塩を製造する為にアゼライン酸と還元鉄粉とからの直接法で製造した。

表-6 アゼライン酸第一鉄 (複分解法) の熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 取 酸	1.8	—	—
アセトン可溶物	2.3	92~99	540
キシロール可溶物	0	—	—
水酢酸可溶物	0	—	—
不 溶 物	0.5	—	—

(ii) 直接法で得た第一鉄塩を 320~340°C で 1 時間熱分解した。生成物を希塩酸と加熱し、難溶物を濾別、水洗した。アセトン可溶物、キシロール可溶物、水酢酸可溶物及び可溶物に分別した。その結果を表-7 に示す。

表-7 アゼライン酸第一鉄 (直接法) の熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 取 酸	0.1	—	—
アセトン可溶物	0.8	101~105	580
キシロール可溶物	0	—	—
水酢酸可溶物	3.0	142~150	1500
不 溶 物	2.0	151~158	—

(iii) 複分解法で製造した第一鉄塩の熱分解ではポリケトジカルボン酸の収量は非常に悪いが、直接法により製造した第一鉄塩からは比較的の良い収量でポリケトジカルボン酸が得られた。このことから、第二鉄塩が夾雑するとポリケトジカルボン酸の生成に非常に悪い影響があることが明らかになった。

(7) 第二鉄塩の熱分解

アゼライン酸と硫酸第二塩から複分解法により製造した第二鉄塩を熱分解したが、ポリケトジカルボン酸は得られなかった。

(8) ニッケル塩の熱分解

a. ニッケル塩の製造: アゼライン酸 18.8 g, 硝酸ニッケル 32 g から複分解法で製造した。収量 26.6 g。

b. 熱分解: ニッケル塩を 330~350°C で 30 分間熱分解した。固い水飴状になった。この生成物を希塩酸と加熱したところ多量のアゼライン酸を析出し、ポリケトジカルボン酸は得られなかった。

ニッケル塩を 380~400°C で 30 分間加熱したがポリケトジカルボン酸は得られなかった。

次に減圧下に 380~400°C で 50 分間加熱した時に少量の液体が留出した。留液を水酸化ナトリウム水溶液で処理したところ留液の大部分が溶解した。水層を分離し、塩酸で酸性にした。析出した油状物をエーテルで抽出し、エーテル溶液を蒸留して Kp 128~132°C/16 mm の液体を得た。アルカリによる滴定で求めた分子量は 150 であった [CH₃(CH₂)₆CO₂H としての計算値は 144.2]。沸点、分子量、赤外吸収スペクトルからカプリル酸に一致することを確認した。

ニッケル酸は他の金属塩に比較して可なり熱分解し難く、380~400°C でもポリケトジカルボン酸を殆んど生成しないことが明らかになった。380~400°C では一部が脱炭酸して一塩基酸を生成することが明らかになった。

(9) コバルト塩の熱分解

a. コバルト塩の製造：アゼライン酸 18.8 g と硝酸コバルト 33 g から複分解法で製造した。収量 23.7 g。

b. 熱分解：コバルト塩 23.7 g を 370~390°C で 20 分間熱分解した。生成物を希硝酸と加熱し難溶物を濾別、水洗した。アセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物及び不溶物に分別した。その結果を表-8 に示す。

表—8 アゼライン酸コバルトの熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	0.3	—	—
アセトン可溶物	2.5	93~105	—
キシロール可溶物	1.5	124~131	960
氷酢酸可溶物	3.0	138~145	1300
不 溶 物	1.6	148~154	—

(10) カルシウム塩及びバリウム塩の熱分解

カルシウム塩とバリウム塩について、420~430°C で熱分解を行なったが分解が不完全で大部分のアゼライン酸を回収した。

2.7 セバチン酸塩の熱分解

a. カドミウム塩の製造：セバチン酸 20.2 g と硝酸カドミウム 34 g とから複分解法により製造した。収量 31 g。

表—9 セバチン酸カドミウムの熱分解生成物

	取 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	0.2	—	—
アセトン可溶物	0.7	92~101	540
キシロール可溶物	少 量	—	—
氷酢酸可溶物	11.0	143~147	1480
不 溶 物	0	—	—

b. 熱分解： カドミウム塩 31 g を 330~350°C で 30 分間熱分解した。生成物を希硝酸と加熱，難溶物を濾別，水洗した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物及び不溶物に分別した。その結果を表-9 に示す。

(2) 亜鉛塩の熱分解

a. 亜鉛塩の製造： セバチン 20.2 g， 塩化亜鉛 15 g から複分解により製造した。収量 24 g。

b. 熱分解： 亜鉛塩 24 g を 360~390°C で 30 分間熱分解した。生成物を希塩酸と加熱，難溶物を濾別，水洗した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物及び不溶物に分別した。その結果を表-10 に示す。

表-10 セバチン酸亜鉛の熱分解生成物

	収 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	3.6	—	—
アセトン可溶物	10.3	96~104	600
キシロール可溶物	1.1	114~122	920
氷酢酸可溶物	0.6	122~129	1200
不 溶 物	0	—	—

(3) 鉛塩の熱分解

a. 鉛塩の製造： セバチン酸 10.1 g， 硝酸鉛 13 g とから複分解により製造した。収量 21 g。

b. 熱分解： 鉛塩 21 g を 320~340°C で 30 分間熱分解した。生成物を希硝酸と加熱，難溶物を濾別，水洗した。アセトン可溶物，キシロール可溶物，氷酢酸可溶物及び不溶物に分別した。その結果を表-11 に示す。

表-11 セバチン酸鉛の熱分解生成物

	収 量 (g)	融 点	分 子 量
回 収 酸	2.2	—	—
アセトン可溶物	0.9	93~ 99	570
キシロール可溶物	1.1	109~120	990
氷酢酸可溶物	0.3	138~143	1530
不 溶 物	3.0	151~158	—

3. ま と め

アゼライン酸とセバチン酸の金属塩の熱分解によるポリケトジカルボン酸の合成について検討した。

金属としてはカドミウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、マンガン、第一鉄及び第二鉄、コバルト等について検討した。

熱分解温度は金属の種類により差があるが、330~400°Cで行なった。

生成物をアセトン、キシロール、氷酢酸の順で熱抽出し、それぞれアセトン可溶物(平均分子量500~630)、キシロール可溶物(平均分子量600~950)、氷酢酸可溶物(平均分子量1000~1600)、不溶物(分子量不明)に分別した。いずれも赤外吸収スペクトルからポリケトジカルボン酸と推定した。

各分別物の量は熱分解の条件により若干の差があるが、特に金属の種類によりかなりの差があることが明らかになった。

亜鉛塩は低分子量の化合物、特にアセトン可溶物の生成量が多く、不溶物は殆んど生成しなかった。

カドミウム塩は氷酢酸可溶物の生成量が多く、不溶物の生成量は少なかった。

マグネシウム塩、マンガン塩、コバルト塩はアセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物及び不溶物のいずれをも生成し、その量に極端な差は無かった。

針塩は不溶物の生成が非常に多かった。

第一鉄塩はアセトン可溶物、キシロール可溶物、氷酢酸可溶物及び不溶物を生成したが、第二鉄塩はポリケトジカルボン酸を生成しなかった。

ニッケル塩は熱安定性が大きく、380~400°Cではポリケトジカルボン酸を殆んど生成しなかった。しかし一部が分解して脱炭酸反応を起こし、一塩基酸を生成した。

文 献

- 1) Ruzicka, L., Brugger, W., Seidel, C. F. und Schinz, H.: *Helv. Chim. Acta* **11** (1928), p. 496.
Stoll, M.: *Helv. Chim. Acta* **31** (1948), p. 143.
- 2) Paquot, C. and Perron, R.: *Fr. Patent* 1, 179, 283. *Chem. Abst.* **55** (1961), p. 27060.