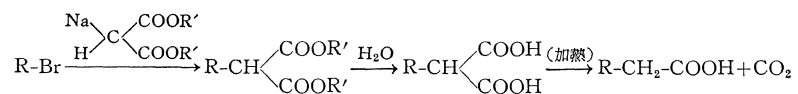
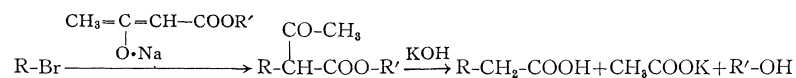


る方法は古くより利用されており、原料のハロゲン化アルキル (R-X) を合成するまでは前法と同一工程である。



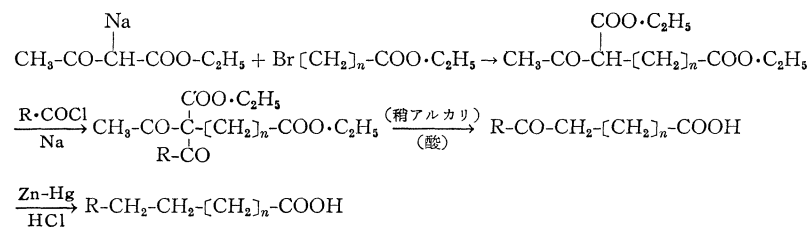
### C. アセト酢酸エステル合成法

前とほぼ同様にしてマロン酸エステルの代りにアセト酢酸エステル (CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-COOR) を金属ナトリウムと反応せしめる。



### D. Robinson-Robinson 合成法

元来は高級ケト脂肪酸 (R-CO-R'-COOH) を合成するマロン酸合成法の変形であったが、アセト酢酸エステルを用いるようになった。反応としてはアセト酢酸エチル・エステルと  $\omega$ -臭化カルボン酸エチル・エステル Br-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> とより得られる  $\alpha$ -置換基を有するアセト酢酸エステルを脂肪酸クロライドと反応せしめて第2のエステル基を有する  $\alpha$ -アシル・アセト酢酸エステルを合成し、残ったケト・カルボン酸は Clemensen の還元法によって -CO- を -CH<sub>2</sub>- に変化して脂肪酸とする方法である。



このようにしてステアリン酸 (C<sub>18</sub>) よりトリコンタン酸 (C<sub>30</sub>) が、またウンデカン酸 (C<sub>11</sub>) およびラウリン酸 (C<sub>12</sub>) よりトリコサン酸 (C<sub>23</sub>) およびテトラコンサン酸 (C<sub>24</sub>) 等が合成された。

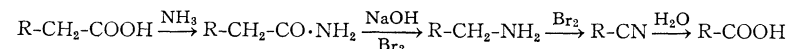
### E. Grignard 反応

Grignard 試薬 R-Mg-Cl を使用する方法是主として低級脂肪酸の合成に用いられる。

### F. Hofmann 反応

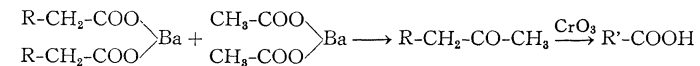
脂肪酸アミド (R-CO-NH<sub>2</sub>) に臭素と NaOH を作用せしめてアミン (R-NH<sub>2</sub>) に変化し、臭素で酸化してニトリル (R'·CN) に変えた後加水分解すると、元の脂肪酸よりも炭素1個少ない脂肪酸となるが、この反応は C<sub>6</sub> 以上のカルボン酸では一般に収率が不良

である。



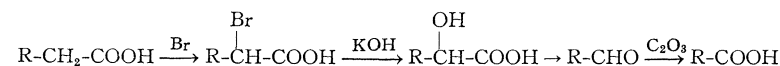
### G. 脂肪酸バリウムの熱分解

脂肪酸のバリウム塩 (R-COO-Ba-OOC-R) と酢酸バリウムとを加熱乾溜するとアルキル・メチル・ケトン (R-CO-CH<sub>3</sub>) が得られるので、これをクロム酸化してカルボン酸に変化する方法は古典的な脂肪酸の合成法であるが、副反応が多く、収率は不良である。



### H. ハロゲン化脂肪酸の分解

脂肪酸を四塩化炭素中で臭素化すると  $\alpha$ -臭化脂肪酸 R- $\overset{\text{Br}}{\text{C}}\text{H-COOH}$  が得られるので、これを加水分解して Br を OH に変化するとアルデヒド (R-CHO) になるのでさらに酸化すると炭素数の1個少ないカルボン酸が得られる。



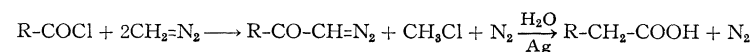
### I. アルコールおよびケトンの酸化

高級アルコール (R-OH) あるいはアルデヒド (R-CHO) を酸化すると容易にカルボン酸が得られるが、原料アルコールおよびアルデヒドを合成することが先決問題である。



### J. ジアゾメタンの反応

いわゆる Arndt-Eister の合成法に従って炭素1個を増加した酸、エステル、酸アミドとするには酸塩化物 (R-COCl) にジアゾメタン CH<sub>2</sub><math display="block">\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} を作用せしめる。



中間のジアゾケトン (R-CO-CH<math display="block">\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}) の転位を Wolff 転位といい、水との反応の代りにアルコールを作用せしめると、エステルが、また NH<sub>3</sub> を作用せしめると酸アミドが得られるが、ジアゾメタンは毒性が強く、取扱いに危険性が多いので一般に利用するには至らない。

### K. パラフィンの直接酸化

脂肪酸を製造するには資源的には油脂を鹼化する方法が上述の有機化学的方法よりも遙