マロン酸

小 川 清 美*

Malonic Acid, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$

Kiyomi OGAWA*

マロン酸は、リンゴ酸の酸化生成物として、1885 年、Desaignes が発見し単離したもので、プロパン二酸およびメタンジカルボン酸の別称を持つ。天然には、カルシウム塩としてテンサイ中に存在する。

1. 製 法

実験室的には、マロン酸エステル、特にエチルエステルのアルカリ加水分解による方法が、有毒なシアン化合物を使わず簡便であり、お薦めする。

工業的製法としては、前記マロン酸エステルの加水分解、3-ヒドロキシプロピオン酸の接触酸化、貴金属存在下のプロピレンの酸化、ケテンのオゾン酸化、および酢酸カリウムと炭酸カリウムと一酸化炭素または二酸化炭素との反応など、様々な方法が提案されているが、クロロ酢酸とシアン化ナトリウムとの反応で得られるシアノ酢酸ナトリウムを加水分解する方法 (Org. Synth., Col. Vol. 2, 376) が大勢を占める。

その反応経路は、次のとおりである。

国内の生産量は、およそ 100 トンと見られ、立山化成、十全化学、および東洋化成などが製造している。

2. 性 質

マロン酸は三つの結晶形を持つ。うち二つは、三晶形で、その一つは 94℃ まで安定であり、他の一つは不安定である。単晶形のもは、94℃ 以上でも安定であるが、

* 立山化成(株)研究所 ()

* Tateyama Kasei Co., Ltd. ()

135.6℃(マロン酸の融点、分解) 以上では二酸化炭素と酢酸に分解する。

マロン酸は、水中では 70℃ から分解を起こす。マロン酸の分解し易さは、一方ではマロン酸の用途を狭め、他方では特殊な用途を開く。

水 (100 ml) には、0℃ で 61.1 g, 20℃ で 73.1 g, および 50℃ で 92.6 g がそれぞれ溶ける。メタノール、エタノール、プロパノール、およびピリジンには溶け易く、エーテルにはやや溶け易い。

解離定数 (pK_a) 2.83, 5.69

マロン酸は、金属やアミンと反応して中性塩や酸性塩を形成し、更に複塩や錯塩も形成する。

アルデヒドと反応し、二酸化炭素を放ってアクリル酸類 (例えば、*p*-メトキシケイ皮酸のような核置換ケイ皮酸) を生じる Knoevenagel 縮合 Doebner 改良法は、マロン酸の用途の面から興味深い。

3. 規格・用途

商業的には、含量 98% 以上 (1 g, 0.1 N-水酸化ナトリウムによる滴定)、融点 132-135℃ (分解) のものが取引されている。

発砲プラスチック製造の際の発砲剤、皮ナメシ添加剤、銀メッキ電解液添加剤、銅に起因する劣化の防止剤、金属イオンのマスキング剤、金属表面処理剤、およびアルミの保護被膜形成の際ブロンズ カラーをだすために浴剤として用いられるほか、2. の性質の項で述べた各種アクリル酸の合成に用いられる。

マロン酸の用途は、マロン酸の誘導体 (例えばエステル、アミド、およびマロノニトリルなど) の用途と混同して理解されている場合があるから注意したい。

4. 取り扱い上の注意

マロン酸は、強酸性の腐食性物質である。シュウ酸は

どではないが皮膚や目の粘膜を侵す。触れた場合は、冷水で洗う。LD₅₀(経口)/Kg:1310 mg(ラット), 4000 mg(マウス)

輸送および保管は、プラスチック製フィルムで内装を施すなど、湿気に注意して行えば問題はない。こぼした場合は炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムなどで中和し、活性汚泥処理を行って廃棄する。

5. 識別名番号・適用法規

既存化学物質番号 2-912

CAS No. 141-82-2

輸出統計品目番号 2917・19-000

輸入統計品目番号 2917・19-000

(平成元年 3 月 30 日受理)

本誌広告料金

表紙 2	1 頁	80,000 円	後付 1 頁	50,000 円
表紙 3	1 頁	60,000 円	〃 1/2 頁	30,000 円
表紙 4	1 頁 (2 色)	100,000 円	綴込 (1 枚)	100,000 円現物持込
英文目次下 1/2 頁		35,000 円		(62.1.改訂実施)

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共栄通信社

本 社 〒 104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) Tel. 03-572-3381 (代)

大阪支社 〒 530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) Tel. 06-362-6515 (代)

協会誌バックナンバー在庫表

下記のバックナンバーが在庫しておりますので、ご希望の方は代金 (現金書留) を添えてお申し込み下さい。

(1989 年 8 月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第 43 巻	1985 年	— — — — — 7 8 — — — —	1,200 円/冊	(送料共)
44	'86 年	————— (全て欠本) —————	〃	〃
45	'87 年	— — 3 — — 5 6 — — 8 — — — 12	〃	〃
46	'88 年	1 2 — — — — — — — — 10 11 12	〃	〃
47	'89 年	— 2 3 4 5 6 7 8	〃	〃

特	45 — 6 「ヘテロ原子と機能性物質」	2,500 円/冊 (送料共)
集	46 — 11 「バイオサイエンスを支える蛋白質の化学」	〃 〃
号	47 — 6 「ホスト-ゲストケミストリー」	〃 〃