

アセチレングライコール類の研究

(第2報) 3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオールの合成

野 路 末 吉
角 義 雄

A Study of Acetylene glycols

(Part II). Synthesis of 3,6-dimethyl-4-Octine-3,6-diol.

Sueyosi NOZI,
Yosio KADO.

We have prepared 3,6-dimethyl-4-Octine-3,6-diol from methyl ethyl ketone and Calcium Carbide powder in stead of acetylene, using caustic Kali as a condensing agent in ether or dioxane. The maximum yields of the diol are 65.6% and 41.5% respectively.

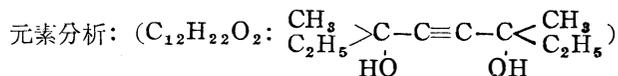
前 言

a. a' -ジオキシアセチレン類の合成法¹⁾にはカルボニル化合物とアセチレングリニヤール誘導体の反応、液体アンモニヤ中でアルカリ金属誘導体との反応等があるが我々は常圧常温²⁾下で粉末カルシウムカーバイドとケトン類をカ性カリを縮合剤として、そのいくつかを合成し前報にて2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール (m. p. 93~94°C; B. P. 120~122°C/30mmHg) について述べたが本報では3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオールを合成したので報告する。

実 験

(a) 使用薬品及び操作

本実験にて使用した薬品類、及び反応装置反応操作は第1報のそれに準じた。但し反応器中への薬品添加法は第1報同様、カルシウムカーバイド、カ性カリ、溶剤の混合物中へメチルエチルケトンを滴下する法 (A法と称する) とカ性カリ、溶剤、メチルエチルケトンの混合物へカルシウムカーバイドを徐加する法 (B法と称する) の二通り行つた。反応処理最終階段で得られた結晶体と若干の油状物のうち油状物の精査は他日とし結晶体は減圧蒸留すると 127~129°C/15mmHg の留分が凝固し m. p. 50~50,5°C の目的物が得られる。このものの元素分析値は次の如くである:



	理論値 (%)	測定値 (%)	差 (%)	実験資料 検体量 3,876mg
C	70.55	70.35	-0.20	CO ₂ 9,991
H	10.65	10.44	-0.21	H ₂ O 3,615
O	18.80	19.21	+0.41	

本品はアセトン、ジオキサン、メタノール、エタノール、クロロホルム、水、エーテルベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、ベンジン等によく溶ける。

(b) 実験例

実験番号	カーバイド (g)	カ性カリ (g)	メチルエチルケトン (g)	ジオキサソ (c.c)	エチルエーテル (c.c)	反応温度 (°c)	攪拌時間 (h)	結晶 (g)	油状分 (g)	収率 (%)
1	19	12	13	100	—	17~20	11	1.8	1.8	11.6
2	19	12	20	100	—	20~23	15	7	8*	29.2
3	19	12	20	100	—	20~22	15	7.5	7*	31.6
4	19	12	20	100	—	20~23	15	10	痕跡	41.5
5	19	12	20	100	—	20~23	15	6	痕跡	25.4
6	19	12	20	—	100	15~17	15	15	痕跡	63.5
7	19	12	20	—	100	15~17	15	15.5	痕跡	65.6
8	19	12	20	—	100	15~17	15	13	痕跡	55.1

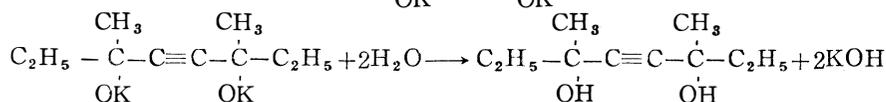
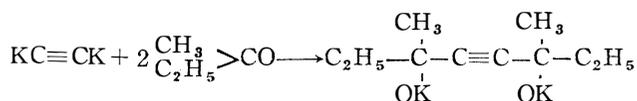
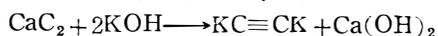
収率は使用メチルエチルケトン量を基底としたもの。

*: 煩過困難な微結晶分を含有していたもの

実験番号 1~5 は A 法 6~8 は B 法によつた。

考 察

本及応の機構は第 1 報と同様に次の如く考がえられる。



本実験の範囲内においてはアルカリ濃度の等しい時はケント量の増加，反応温度の上昇，攪拌時間の長大は収量を増す傾向にある。又溶剤の種類が大きい影響を与えることも見受けられエーテルがジオキサソより効果よいことが判る。更にカーバイドの添加順の相異が攪拌操作の難易を示すことは注目すべきことであつて A 法では反応液の粘稠性が大となり攪拌不可能のことさえ現われるが B 法にては，この現象が大きく見られない。これはカーバイドの徐加により，これが膨湿，分散し消石灰の凝固が妨げられるのであらうと思われる。本法は反応速度は遅いが加圧アセチレンを使用しないので爆発等の危険は全くなく又他法の如き複雑な操作も不要で容易に実施される便利があり，しかも比較的純粋な目的物をうる場合がある。

結 言

カルシウムカーバイド粉末とメチルエチルケトンのカ性カリ存在下にてエチルエーテル又はジオキサソを溶剤として反応せしめる，6-ジメチル-4-オクチン-3.6-ジオールを，それぞれ 65.6% 及び 41.5% の収率で合成した。

本報は昭和 34 年 11 月 4 日の日本化学会近畿支部、高分子学会北陸支部、繊維機械学会北陸支部、繊維学会、四学連合地方大会（於福井大学工学部）にて発表した。

参 考 文 献

- 1) Copenhaver, Bigelow: "Acetylene and carbon Monoxid chemistry" 91 (1949).
- 2) アセチレンジライコール類の合成 (第 1 報); 本紀要 野路, 岩田, 村中