

アセチレングライコール類の研究

(第1報) 2.5—ジメチル—3—ヘキシン—2.5—ジオールの合成

野 路 末 吉
 岩 田 英 夫
 村 中 功 夫

A Study of Acetylene glycols.

(Part I) Synthesis of 2.5-dimethyl-3-hexine-2.5-diol.

Sueyosi NOZI,
 Hideo IWATA,
 Isao MURANAKA.

When 2.5-dimethyl-3-hexine-2.5-diol is oxidized dehydrated and, esterified, meta-acrylic-acid ester is effected.

This is a well-known starting material of acrylic resins.

P. W. Porter has published this subject on the chemical Engineering 54, NO4. 102~106 (1947) as the new preparation of meta-acrylic acid resins. some of investigators have reported on the method of preparation, reacting acetylene and acetone in the presence of caustic alkali as condensing agent in some of solvents.

We have experimented the synthesis of this diol, using acetone, causti kali and calcium carbide powder in stead of acetylene, and have obtained it on the yield of 46% in the ether, 38.5% in the dioxane respectively.

前 言

2.5—ジメチル—3—ヘキシン—2.5—ジオールは酸化、脱水、エステル化によりメタアクリル酸エステルを与える。これについてはR. W. Portervがアクリル酸樹脂の新製法としてアセチレン及びアセトンとリジオールを径てエステル及びポリマーの工業的合成法を報告している。¹⁾アセチレンとアセトンとのカ性カリ存在下の反応についてはZeltnerはジメチルホルマールを溶剤とし、²⁾又Weizmannはアセタールやエチレングライコールのアルキルエーテルを溶剤としたB・P特許を提唱し、他の英特許ではエチレングライコールブチルエーテルを溶剤とし 0°Cにて反応を行えば本ジオールを28~10%とメチルブチノール 85~66.7%を得ている。⁴⁾我々はアセチレンの代りにカルシウムカーバイドとアセトンとを用いジオキサン及びエチルエーテルを溶剤として常圧常温にて所期の物質を合成し若干の知見を得た。

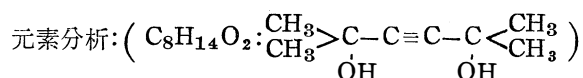
実 験

(a) 使用試薬及び反応操作

本実験に使用した薬品類は市販化学一級品であり液体類は使用に先きだち脱水剤で充分乾燥し

た。カルシウムカーバイド（以下カーバイドと略記する）は東化工（株）製品（カーバイド立方250）を170~200メッシュの粉末として用いカ性カリは使用に当り手早く粉碎して添加した。

反応器はガラス製 300cc 内容の四頸丸底フラスコに温度計、凝縮管、滴下ロート及び能率よき攪拌機を装備し、これを湯煎上に設置する。反応器にカーバイド、カ性カリ及び溶剤をいれ暫時所用温度で攪拌せしめた後アセトンを滴下する。反応の進むにつれ内容物は黄土色より赤褐色に変化し時間の経過と共に粘稠性をまし遂に攪拌不能になる。ここで反応器を冷却し少量の水を加えて未反応のカーバイドを分解せしめ発生アセチレンガスを計量する。内容物は溶剤層、アルカリ水層及び消石灰沈澱の3層となる故沈澱は別し水洗する、この水洗液は上記アルカリ水層に混合する。溶剤とアルカリ水は分液して、その各々をキ塩酸で中和する。溶剤は液色が赤色より黄色に変化することにより中和点が判別され又アルカリ水は白濁する故エーテルで抽出し、この部分は溶剤に混加し、水洗、乾燥し最後に溶剤を留去回収すると残留分より黄色味を帯びた結晶質と、ある場合には若干の油状物が得られる。結晶分を減圧蒸留又は溶剤再結法で精製すると m.p. 93~94°C; B.P. 120~122°C/30mmHg の 2.5-ジメチル-3-ヘキシン-2.5-ジオールが得られる。そ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 4,270mg
C	67.57	67.42	-0.15	CO ₂ 10,550
H	9.92	9.83	-0.09	H ₂ O 3,751
O	22.51	22.75	+0.24	

本ジオールはエタノール、メタノール、ジオキサン、アセトン、水、クロロホルム、エチルエーテルに可溶でありベンジン、ベンゼンにも溶ける。尚、油状物はメチルブチノール及びアセトン縮合体と思われるが、今回この精査は他日にした。

(b) 実験例

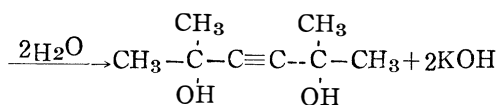
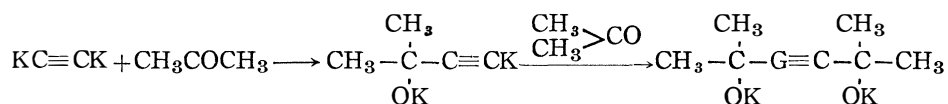
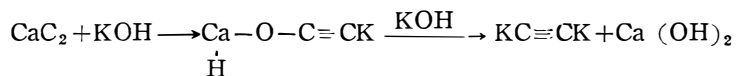
実験 番号	カーバイ ド (g)	カ性カリ (g)	アセトン (g)	ジオキサ ン (cc)	エーテル (cc)	反応温度 (°C)	攪拌時間 (h)	結 晶 (g)	油 状 分 (g)	収 率 (%)
1	30.7	24	26	200	—	15~17	4	10	—	38.5
2	15	7	28	200	—	15~20	5	8	—	23.3
3	15	7	28	200	—	30~33	6	7	5	20.5
4	15	7	28	200	—	30~32	20	痕跡	4	—
5	23	12	39	100	—	*22~25	2.5	2.2	6	5.2
6	23	12	13	—	100	5~7	15	7.0	痕跡	45.3
7	23	12	19.5	—	100	5~8	17.5	2	痕跡	29.4
8	23	12	19.5	—	100	7~11	4.5	11	痕跡	46.0

収率は使用アセトン量を基底としたもの

*印は初め22~25°Cとし後30分程56°Cとしたもの。

考 察

カ性アルカリ存在下のアセチレンとアセトンとの反応でカルピノール⁵⁾を合成する反応機構から類推されてカーバイドとアセトンとの附加反応は次の如く考案がえられる。



この反応はアルカリ濃度とアセトン量間に深い関係があると共に温度並に反応時間にも影響されるらしい。前品は正反応の外にアセトンの縮合反応を誘発し易く、特にこの副反応は温度の上昇と接触時間にも及ぼされるらしく随つて反応温度は低い方が反応時間も長いものより短いものがよく現われている。この反応の如き不均一体では攪拌操作が問題であり我々は大体 600~700 回転/分とした。又使用溶剤が著しい効果を与えているが、かかる例は我々のその後の研究にても経験されているが極性によるものか又は分子の大小に因るものか現在充分判らない。

結 言

カーバイト粉末をカ性カリ存在下にてアセトンと反応せしめ 2.5-ジメチル-3-ヘキシン 2.5-ジオールを合成したが、この際、溶剤としてエチルエーテルを使用するときには最高 46% 収量にて又ジオキサンを溶剤とするときは最高 38.5% 収量であつた。

〔本報は昭和33年11月7日高分子学会北陸支部研究発表会（於富山大学工学部）にて報告した〕

参 考 文 献

- 1) R. W. Portor *Chem. Eng.*, 54, No. 4, 102~106 (1947)
- 2) Zelfner, *Gen. S. B. P.* 544, 221 (1942) [*C. A.* 36, 6171 (1942)]
- 3) Weizmann: *B. P.* 573, 527 (1945) [*C. A.* 43, 2219 (1949)]
- 4) *B. P.* 580, 921 (1946) [*C. A.* 2429 (1947)]
- 5) Copenhaver, B. G. S. L.: "*Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*", 91 (1949).