

アセチレングライコール類の研究

(Ⅲ報) 4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオール及び6,9-ジメチル-7-テトラデシン-6,9-ジオールの合成

野 路 末 吉
大 沢 外 信

A study of Acetylene glycols.

(Part. Ⅲ) Synthesis of 4,7-dimethyl-5-decine-4,7-diol-
{ and 6,9-dimethyl-7-tetradecine-6,9-diol.

Sueyosi NOZI
Sotonobu ŌZAWA

We have Prepared 4,7-dimethyl-5-decine-4,7-diol (I) and 6,9-dimethyl-7-tetradecine-6,9-diol (II) from methyl propyl ketone and methyl amyl ketone respectively reacting with Powdered calcium carbide in Ether solvent in Presence of Caustic kali as a condensing agent

前 言

我々の研究室ではグリニヤール法又は液安中の金属アセチライド法等によらないで対称型アセチレングライコール類の合成を行つている。これは既報の如く有機溶媒中でカルシウムカーバイド末とカルボニル化合物を固体苛性アルカリ存在下に常圧加熱反応せしめるものである。今回はカルボニル化合物として(A)メチルプロピルケトン(B)メチルアミルケトンを用い夫々より予期の物質としてAよりは4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオール (m.P.83~4°C)をBよりは6,9-ジメチル-7-テトラデシン-6,9-ジオール (m.P.84~5°C)を夫々合成単離した。一般にアセチレングライコール類の研究は堪だ少なく比検すべき文献も殆んど見当らないが本稿の4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオールについては古いソビエツトの報文が1つある。しかしこれはグリニヤール法によつたもので且つ発表製品も大変不純な品らしくm.P.も56~8°Cとあり我々のものより10°C以上低い。

実 験

使用薬品及び反応操作：

カルシウムカーバイドはカーバイド立方270,170~200メツシユ品;苛性カリ, エチルエーテル, イソプロピルエーテル, メチルプロピルケトン及びメチルアミルケトン等は何れも市販試薬一級品を用いた。反応操作は既報に準じ即ち温度計, 攪拌器, 滴下ロート, 先端に塩化カルシウム管つきの還流冷却管付を装備した200cc内容四頸ガラス丸底フラスコ中にカルシウムカーバイド末, 苛性カリ, 溶剤の順序で装入し所定温度で1~2時間予備攪拌を行い後ケトンを滴下する法(A法と呼ぶ)と苛性カリ, 溶剤, ケトンの3者を予備攪拌後この中へ滴下ロートの代りに小フラスコをゴム管で連絡した小フラスコ内のカルシウムカーバイド末を少許宛落下反応せしめる法(B法と呼ぶ)の2通りを行つた。この混合物全体を所定温度, 一定時間攪拌反応せしめ後少量の水で分解し発生アセ

チレン量は測定する。加水分解物は固相層、有機溶媒層、水溶液層の3層を成立する故これから固状物を濾去、適量の溶剤で洗滌する。濾液はこのまま或は分液し10%硫酸液で中和し水層は溶剤で抽出し主有機溶剤に併合する、これを無水硫酸ソーダで一夜脱水し溶剤を留去すると粗製品は固状体として残る。この際一部油状を混在したり又は全く油状を呈する時は一般に反応の進捗状態が予期の如く進んでいないことを示している。粗製品は更に再結法又は減圧留蒸留法等を行い精製する時は純白色の美結晶として得られる。

実験例；(A)メチルプロピルフツトン付加体

項目 番号	CaC ₂ (g)	KOH (g)	M.P.K (g)	溶剤(ml)		反応温度 (°C)	攪拌時間 (hr)	静置時間 (hr)	粗製品 (g)	状態	製品 (g)	収率 (%)
				E.E	I.P.E							
(A) 1	5.0	5.6	8.2	50	—	19	12½	34	6.4	結晶	3.2	33.9
(B) 2	5.0	5.6	8.2	50	—	36	12½	59½	5.8	含油物	1.1	11.6
(A) 3	5.0	5.6	8.2	—	100	55	12	35	5.8	含油物	1.0	10.5
(A) 4	5.0	5.6	8.2	—	100	72	12	35½	5.5	油状	—	—
(A) 5	5.0	5.6	8.2	100	—	36	11½	36	4.6	含油物	1.0	10.5
(B) 6	5.0	5.6	8.2	—	50	72	12½	59	4.7	油状	—	—
(B) 7	5.0	5.6	8.2	—	50	55	12½	54½	4.7	含油物	0.3	3.2
(A) 8	5.0	11.2	8.2	50	—	36	11.0	36¾	4.7	含油物	1.3	13.7
(A) 9	5.0	11.2	8.2	100	—	36	15¾	54	4.0	結晶	2.0	21.1

A;Bは添加法;M.P.Kはメチルプロピルケトン;E.Eはエチルエーテル I.P.Eはイソプロピルエーテル, 本物質のはm.P.83~40°C各種有機溶剤に対する定性的溶解度は次の如し

溶 剤	溶 解 性	溶 剤	溶 解 性
エタノール	(+)	エチルエーテル	(+)(+)
ベンゼン	(+)	アセトン	(+)
クロロホルム	(+)	n-ヘキサン	(+)(+)
リグロイン	(+)	ペトロベンジン	(+)(-)
四塩化炭素	(+)(+)	ペトロエーサー	(+)(-)
チクロヘキサン	(+)	シオキサン	(+)

+は溶+は一部溶解；(室温30.C辺にて)

本物質の元素分析値は下記の如し

	理論値(%)	測定値(%)	差(%)	検体量：3,303mg
C	72.70	72.92	+0.22	CO ₂ 8.826mg
H	11.16	11.29	+0.15	H ₂ O 3.333mg

実験例；(B)メチルアミルケトン付加体

項目 番号	CaC ₂ (g)	KOH (g)	M.A.K (g)	溶剤(ml)		反応温度 (°C)	攪拌時間 (hr)	静置時間 (hr)	粗製品 (g)	状態	製品 (g)	収率 (%)
				E.E	I.P.E							
B 1	5.0	5.6	13.4	50	—	36	12	62¾	7.7	結晶	3.5	23.5
A 2	5.0	5.6	13.4	50	—	36	21½	122	7.0	結晶	3.0	20.1
A 3	5.0	5.6	13.4	—	50	72	21½	94½	8.4	油状	—	—
B 4	5.0	5.6	13.4	—	50	72	12	33¾	9.0	油状	—	—
A 5	5.0	5.6	13.4	50	—	36	22¾	118¾	7.0	結晶	3.0	20.1

A:B添加法; M.A.Kはメチルアミルケトン; E.Eはエチルエーテル; I.P.Eはイソプロピルエーテル; 静置時間は攪拌せずに放置した時間。

本物質は白色結晶, m.P. 84~5°C. その溶剤に対する定性的溶解度は下記の如し

溶 剤	溶 解 性	溶 剤	溶 解 性
エチルエーテル	(+)(+)	リグロイン(65~100°)	(+)(-)
ベトロベンジン	(+)(-)	ベトロエーサー	(+)
エタノール	(+)	四塩化炭素	(+)
クロロホルム	(+)(+)	アセトン	(+)
n-ヘキサン	(-)	ジオキサン	(+)

+印は可溶, -印は不溶, +-印は一部可溶(30°C辺)

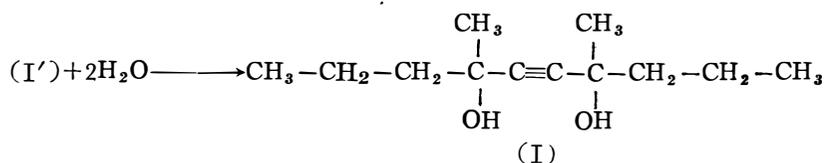
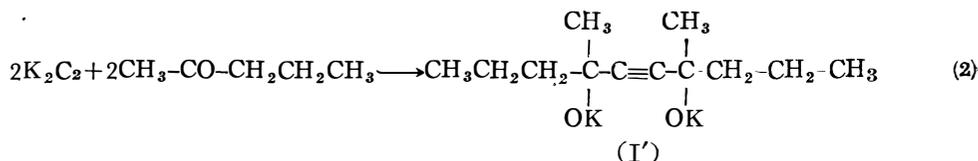
元素分析値は次記の如し。

	理論値(%)	測定値(%)	差(%)	検体量	
C	75.54	75.66	+0.12	3.379mg	CO ₂ 9.369mg
H	11.88	11.70	-0.18		H ₂ O 3.534mg

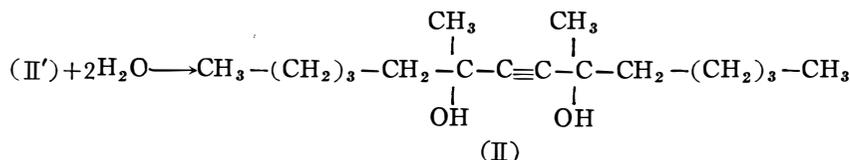
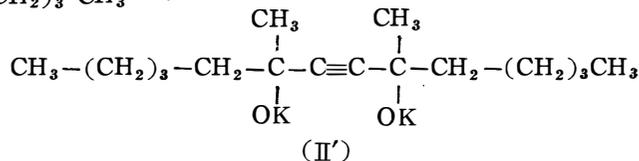
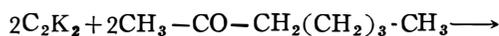
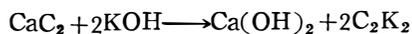
なを上記両物質の赤外吸収曲線も撮り解析した。

考 察

本反応の機構は前報各文に記した如く次の如く考んがえられる。即ち(A)にては



又同様にして(B)には



実験例によると添加法の相異は余り影響を与えていない, 反応温度は極めて大きい影響を示し高温程予期反応よりはずれ72°Cの中は何れも結晶体の生成は認められず油状体をうる, 分子量の少な

いカルボニル体程上温度には本反応は不良に作用するようであり又分枝したケトン同様に動作する³⁾。攪拌反応時間も静置反応時間も一定限度あり必ずしも良好とは言われない。反応速度はむしろ攪拌数に要素多く当実験室では大約800~1000回転/分を用いている。本法により安全容易に結晶性の対称型アセチレンジオール類の合成が確保される。

結 言

カルシウムカーバイド末と苛性カリを有機溶媒中にてメチルプロピルケトン及びメチルアミルケトンと反応せしめて4.7-ジメチル-5-デシン-4.7-ジオール及び6.9-ジメチル-7-テトラデシン-6.9-ジオールを合成した。

〔本報は昭和35年10月21日、日本化学会関東及近畿両支部某分子学会北陸支部高田合同大会(於新潟大学馬用分校)にて発表した〕

文 献

- 1) 野路, 他, 富山大工紀 11巻 (昭和35年)
- 2) JozlTsch, & 35, 1273.
- 3) 野路, 平等: 本記要 アセチレンジョール類の研究(IV)報