アセチレングライコール類の研究

（V報） 1・1・4・4—テマラフエルニルーブチンー1.4ジオールの合成

野 路 末 吉
野 崎 外 美 男

A study of acetylene glycols

(PartV) Synthesis of 1.1.4.4-tetraphenyl butin-1.4-diol

Sueyosi NOZI
Tomio NOZAKI

We hava attempted to prepare a symmetrical acetylene glycol having an aromatic radicals. Benzophenone has been used at first. The mixture of CaC_2 powder, Kaustic kali benzophenone and organic solvent boing at 70～140°c has been heated in an oil bath, with stirring, for 5～20 hours. The reaction mass has been hydrolysed, filtered, distilled and finally the residual product has been recrystallised from ethylether. The white crystal Substance has been melted at 189.5～91°c. The yeild was 37% of the theoretical amount.

前　　言

対称型アセチレングライコール類の合成法として著者は既に数種の脂肪族カルボニル体を用い，これ等とカルシユウムカーバイド末と苛性カリを適当な有機溶剤中で加熱反応せしめて予期の如きジオール類[1)2)]を製成単離し報告してきたが本報では芳香核をもつカルボニル化合物としてベンゾフエノンを選びこれより芳香族基をもつアセチレンジオールの合成を試みた。従前と異なり今回は比較的高温にて反応を行い予期されし物質1.1.4.4テトラフエニルーブチンー1.4ジオール(m.p.189.5～91°c)を合成し且つ若干の知見もえた。なおアルキルーアリルケトンとしてアセトフエノンを用い反応せしめ(m.p.167～8°c の白色結晶体を得ているが本品は元素分析値からも予想されるものと異なるようであり正体は検討中である故これに関する実験例等は本稿では割愛した。

実　　験

使用試薬及び反応操作：一

カルシウムーバイド立方260(170～200メッシユ品)，溶剤類，苛性カリは市販一級品，ベンゾフエノン及びアセトフエノンは市販特級品を用いた。

既報の如く四頸ガラス丸底フラスコ(200c.c内容)に攪拌機，検温計，滴下ロート，塩化カルシウム管付き還流冷却管を装備し，この中にカーバイド末，苛性カリ，有機溶剤を入れ油浴中で所用温度にて約1時間半予備攪拌して後ベンゾフエノン溶剤液を滴下ロートより約30分間かかり加する添。反応物は漸次黄褐色味に変色してゆく故，一定温度，時間，攪拌加熱を持続し反応を終わる。反応

物は少量の水で加水分解し発生アセチレン量を測る。沈澱物は吸引濾別しケーキを使用溶剤にて次ぎに水で洗滌し全濾液は10%硫酸で中和後必要に応じ若干のエチルエテーテルを加え水溶液と分別する。得られたエチルエーテル溶剤は無水硫酸ソーダーで充分脱水した後エチルエーテル及び溶剤を留去し更に減圧蒸留（187～9°c/15mmHg）して未反応ベンゾフエノンを除去する時は目的の物質の粗製結晶が可成り高い純度で残留する故これをエチルエーテル又は石油エーテルより再結せしめるとm.p.189～91°cの純白な結晶としてえられる。

実験例

番号＼項目	CaC_2 (g)	KOH (g)	B.P (g)	溶剤 (ml) I.P.E	D.OX	D.N.B.E	反応温度 (°C)	攪拌時間 (hr)	製品 (g)	収率 (%)	回収 B.P (g)
1	2.5	3.4	10.8	50	—	—	55	15	0	0	—
2	2.5	3.4	10.8	50	—	—	70	20	1.0	8.6	5.7
3	2.5	3.4	10.8	—	60	—	100	10	1.8	15.5	4.2
4	2.5	3.4	10.8	—	60	—	100	20	2.4	20.7	5.5
5	2.5	3.4	10.8	—	—	60	120	10	3.6	31.0	4.0
6	2.5	3.4	10.8	—	—	100	120	20	4.3	37.0	6.0(a)
7	2.5	6.8	10.8	—	—	60	120	10	3.0	25.9	6.4(b)
8	2.5	3.4	10.8	—	—	70	140	10	—	—	7.3(b)
9	2.5	3.4	10.8	—	—	70	140	5	4.0	34.5	6.0(a)
10	2.5	3.4	10.8	—	—	100	140	10	—	—	不

(a) 少し油分含む：(b) 分解生成物少し混ず；I.P.Eはイソプロピルエーテル、
D.OXはジオキサン：D.n.B.Eはジノルマルブチルエーテル。

本品は純白立方状結晶でm.p.は189.5～91°C，各種溶剤に対する定性的な溶解度は次表の如し。

溶剤	溶解性	溶剤	溶解性
エチルエーテル	(—) ※	リグロイン（65～100°C）	(—)
ジオキサン	(+)	エタノール	(—) ※※
n—ヘキサン	(—)	アセトン	(—)
二塩化エタン	(—)	クロロホルム	(—)
テトラヒドロフラン	(+)	二塩化メタン	(—)※※※
ベンゼン	(—)	四塩化炭素	(—)
石油エーテル	(—)		

条件：0.1g/1cc溶剤15～16°C，※15°C，25～30倍容にとける。
※※ 56°C，2cc.にとける；※※※30°C，3cc.にとける。

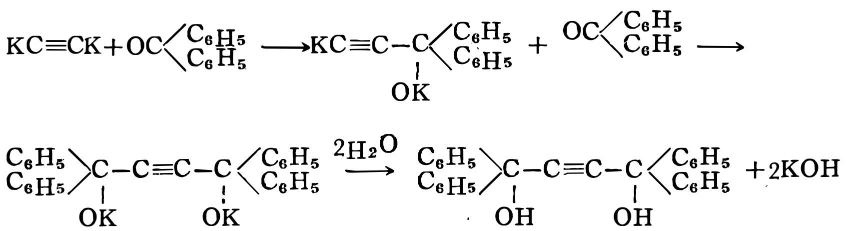
元素分析値は次の如し

	理論値(%)	測定値(%)	差(%)	検体量	3.571mg
C	86.13	85.93	−0.20	CO_2	11.245mg
H	5.68	5.39	−0.29	H_2O	1.720mg

考　　察

反応機構は既報他の例の如く次のように進み最終階段にてジオールを生成すると考んがえられる：

$$CaC_2+KOH \longrightarrow HO-Ca-C\equiv CK \xrightarrow{KOH} KC\equiv CK+Ca(OH)_2$$



本反応は比較的高温度で行われ，その反応温度と反応時間が明かに影響しあつている。即ち反応温度55°C辺では所期のものは全くえられなく（但し少量のm.p152～6°Cのものを生ず）70～140°Cが必要であり，しかも140°Cにては反応時間が10時間以上になると生成物の分解が起きる兆候が表われ所期製品は殆んど得られない。一方未反応ベンゾフエノンは減圧蒸留し留分をオキシムテストにて確認したが反応条件により幾分の油状物を含んだり又は明かに分解生成物を若干含んで出てくる場合も見受けられている。更に苛性カリを倍量使用しても既報他例の如く却つて低収率を示してくる。なお本物質の赤外線吸収曲線を撮りその解析を行ひ確認した。

結　言

芳香核をもつカルボニル化合体としてベンゾフエノンを用い比較的高沸点有機溶剤中でカルシウムカーバイド末及び苛性カリと反応せしめ1.1.4.4－テトラフエニルーブチンー1.4－ジオールを37%収率で合成した。

〔本報は昭和35年6月25日、高分子学会、日本化学会近畿支部共催研究発表会（於神戸大学工学部）にて発表した〕

参考文献

1) 野路外他；富山大工紀．11巻（昭和35年）アセチレングライコール類の研究（I～II）

2) 野路外他；富山大工紀　本巻（　　）アセチレングライコール類研究（III～VI）