

## アセチレングライコール類の研究

(VI) 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5ジオールとパラトルエンスルホン酸との反応

野 路 末 吉  
中 村 広 一

## A Study of Acetylene glycols

(VI) Reaction between 2,5-dimethyl-3-Hexine-2,5-diol and P-Toluene sulphonic acid (Anhydrous)

Sueyosi NOZI  
Kōiti NAKAMURA

We have intended to Prepare 2,5-dimethyl 2,5-Hexadiene 3-in by reacting 2,5-dimethyl 3-Hexine-2,5-diol and anhydrous P-toluene sulfonicacid in benzene or toluene. The reaction did not proceed as so, and we have Confirmed that the diol has been esterified producing 2,5-dimethyl-3-hexine-2,5-diparatoluenesulfonic acid ester.

## 前 言

著者は先に2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5ジオール<sup>1)</sup>を合成したので今回これを脱水して1,5位に二重結合をもつ2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン-3-インを合成せんと本実験を行つた。脱水法としては種々考案がえられるが本報ではなるべく温和な条件を意図し有機溶媒中におけるパラトルエンスルホン酸無水物の使用を先ず試みある結果を得たので報告する。

## 実 験

## (A) 使用薬品と反応操作

この実験で使用した2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールは当研究室で合成した m.P.94°Cの純品、又脱水剤として用いたパラトルエンスルホン酸無水物は試薬一級市販品及びトルエンと濃硫酸(何れも試薬一級品)より当実験室で合成した精製品、有機溶媒も試薬一級品を脱水再蒸留したものを使つた。

反応は適容なナス型フラスコに溶媒をいれジオールを加え加熱溶解せしめたのちパラトルエンスルホン酸を添加する。フラスコには先端に塩化カルシウム管を付した還流冷却管をとりつけ時々振盪しながら使用溶媒の沸点で反応せしめると液色は加熱時間と共に着色し遂に紫黒色となる。反応時間は大約5時間、放冷する時は先ずパラトルエンスルホン酸含水物を析出する故これを濾別し液は脱色炭で処理後蒸留して溶媒を回収する。残留物はタール状を呈する故さらにトレースの溶媒を湯煎上にて減圧蒸発せしめ含存するパラトルエンスルホン酸を水で充分洗去する時は堅い結晶質となる。これを必要に応じエーテル中より活性炭で処理し再結せしめる時には美しい無色透明立方状結晶をうる。本品のm.P.は128°C、各種溶剤に対する定性的な溶解度は表1のようである。

表 I

溶 媒	溶 解 性	溶 媒	溶 解 性
水	(-)	ベンゼン	(+)
エチルエーテル	(-)	シクロヘキサン	(-)
エタノール	(-) ※	n-ヘキサン	(+)
アセトン	(+)	メチレンクロリド	(+)
石油エーテル	(-)	四塩化炭素	(-)
石油ベンチン	(-)	シオキサン	(+)
クロロホルム	(+)		

条件：0.1g/1cc溶剤27°Cにて：※0.1g/2cc/74°C完溶

元素分析値は下記の如し

炭、水素分析：-〔試料4,624mg〕

	理論値(%)	測定値(%)	差(%)	検体量 (mg)
C	58.64	58.51	-0.13	CO <sub>2</sub> 9,914
H	5.82	5.74	-0.08	H <sub>2</sub> O 2.373

本品は定性分析の結果、硫黄元素の存在が確認されたので硫黄の定量分析を行い次の結果を得た。

硫黄分析：-〔試料2.360mg〕

	理論(%)	測定値(%)	差(%)	検体量 (mg)
S	14.21	14.22	+0.01	SO <sub>4</sub> 1,005

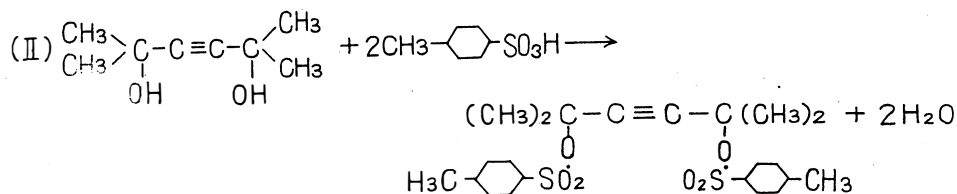
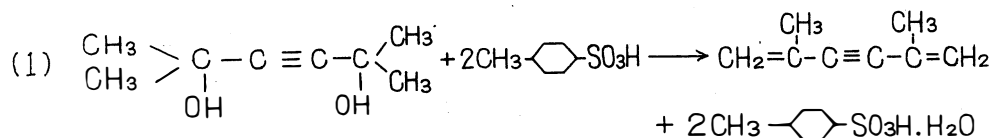
### (B) 実験例

項目 番号	ジオール (g)	P-トルエン- スルホン酸 (g)	溶 媒 (ml)		反応時間 (hr)	結 晶 (g)	収 率 (%)
			ベンゼン	トルエン			
1	1.0	2.4	30	—	5.5	0.2	6.30
2	1.0	2.5	30	—	5.5	※0.25	7.87
5	1.0	1.2	30	—	4.5	0.19	5.98
7	1.0	0.8	30	—	5.0	0.17	5.35
9	1.0	0.5	90	—	5.0	0.10	3.15
△10	1.0	0.2	90	—	5.0	0.30	9.45
12	1.0	1.25	—	90	1.0	※0.20	6.30
13	1.0	2.50	—	90	1.0	※0.38	11.97
15	2.0	5.00	—	180	1.0	※0.30	4.72
16	3.0	5.00	—	180	1.5	※1.10	11.55
△17	2.0	7.50	—	270	0.75	0.60	9.45
△18	2.0	10.00	—	180	0.75	0.30	4.77

※ やや着色物：△ 市販P-トルエンセルホン酸使用

### 考 察

2.6-ジメチル-2-ヘキシ-2.5ジオールとP-トルエンセルホン酸との反応は部分脱水の中間階程を越えると一応次の2通り考案がえられる。



実験例に見らるゝ如く大体2モル中心に脱水剤を反応もしめる時バラツキはあるが10%辺りの反応結晶物を得、溶媒沸点の高いものは反応時間を短縮したが大した相異はなく可成り黒色タール状物の生成より反応は思ったより激しい内容をもつように思われる。しかし生成結晶体は大変堅く立派な安定感のある物質であり定性、定量分析の結果、本条件では(II)のエステル化反応が進行したものと判定した。なお本物質の赤外線吸収曲線を求め解析した結果も(II)式のエステル体であることが確認出来た。

#### 結 言

2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールをベンゼン又はトルエン溶媒中、P-トルエンスルホン酸無水物と反応せしめる時には2及び5位のOH基がエスル化され2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジパラトルエンスルホン酸エステルを生ずることを確かめた。

[本報は昭和35年10月21日、日本化学会関東、関西両支部及び高分子学会北陸支部高田合同大会（於高田市新潟大学分校）にて発表した]

#### 参 考 文 献

- 1) 野路, 岩田; 富大工紀要 11巻, 32頁 (昭和35年)
- 2) H.H. Inhoffen, H. Pommer, Ann, 569, 237 (1950)