

## アセチレングライコール類の研究 (VⅢ)

カーバイドとアセチレンを共用した 2,5-ジメチル-  
3-ヘキシン-2,5-ジオールの合成

野 路 末 吉  
島 尾 一 郎

## A study of Acetyleneglycols (VII)

Synthesis of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol from carbide  
and acetone, introducing acetylene gas together.

Sueyosi NOZI  
Itiro SIMAO

In a preparation of 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol from calcium carbide powder and acetone in ethyl ether in presence of KOH, we have found that yield of the diol has been increased when acetylene gas has been used together. The yield was 63.4%.

## 1. 緒 言

我々はカルシウムカーバイド（以下カーバイドと言う）とケトン類を溶媒中水酸化カリウムの存在で反応せしめる方法によって十数種の アセチレングライコール類を合成してきた<sup>1)</sup>。この方法は収率の良いものもあるが一般に比較的低いのでその改良法を目下研究しつつあるが、本報ではアセチレンを共用して反応せしめ 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを合成した結果につき報告する。

## 2. 実 験

内容500mlの四口フラスコ中に水酸化カリウム碎末（48メッシュ以上）、カーバイド末（60メッシュ以上、カーバイド立方約260）および乾燥エチルエーテルを入れ、はげしくカキマゼつつ、この中へカーバイドより発生せしめ一度ガスタンクに貯えたアセチレンガスを乾燥塔を通して導入しつつ、アセトンを滴下する。反応は多少発熱性であるから水浴中で所定温度を保たしめた。反応の進むにつれて内容物は次第に粘稠性を増しやがて半固体状となりカキマゼ不能となる、これを一夜放置する。内容物は表面が赤褐色で内部は黄色である。これに15%塩酸を加え十分加水分解せしめ、エーテル層と水層を分別し、水層はエーテルで3回抽出し、これを先のエーテル層に合し希アルカリ溶液、水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを留去し減圧蒸留すると少量の初留分が留出した後主留分 b. p. 101—4°C/12mmHg (105—8°C/15mmHg) を得る。これを放置すると直ちに淡黄色の固体となる、ベンゼンより再結晶する時 m. p. 94—5°C の 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを得る。

本品は次の如くジベンゾエートとして確認した。2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール (0.7g) を

ピリジン (3ml) に溶かし、塩化ベンズイル (1.7g) を加え暫時加温したのち冷水 (10ml) 中に注ぎ、生成沈殿を希炭酸水素ナトリウム溶液で洗いメタノールより再結晶するとき m. p. 113.5—4.5°C のジベンゾエート (1.4g) を得る。これの分析値次の如し (カッコ内は理論値)  $C_{22}H_{22}O_4$  C : 75.41% (75.57%), H : 6.33% (6.55%)。

また初留分を集め再蒸留すると b. p. 17—20°C/12mmHg の無色液体を得る。本品は 2-メチル-3-ブチン-2-オールであるが、次の如く p-ニトロベンゾエートとして確認した。即ち 2-メチル-3-ブチン-2-オール (0.5g) をピリジン (3ml) に溶かし、p-ニトロベンゾイルクロライド (1.5g) を加えジオール同様に処理しメタノールより再結晶し淡黄色 m. p. 125—6°C の p-ニトロベンゾエートを得る。分析値は次の如し (カッコ内は理論値)  $C_{12}H_{11}NO_4$  N : 6.33% (6.44%)。

実験結果を表一に示す。

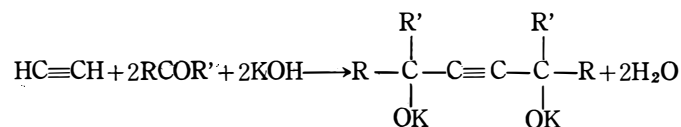
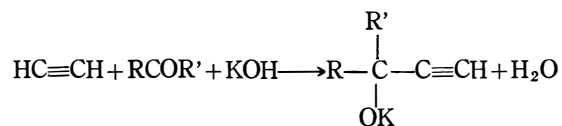
表一

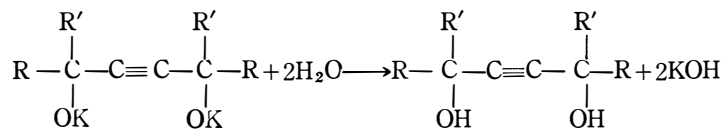
実験 番号	CaC <sub>2</sub> (g)	KOH (g)	アセトン		アセチレン		エチル エーテ ル (ml)	反応温度 (°C)	収量 (g)	収率 (%)
			量 (g)	滴下時間 (hr)	量 (l)	導入時間 (hr)				
1	—	15	11.6	—	3.6	2.5	250	13—15	2.6	18.3
2	—	20	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	3.0	21.0
3	—	25	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	3.6	25.3
4	—	30	11.6	—	3.6	2.5	250	15—18	6.0	42.2
5	—	20	11.6	2	3.6	2.5	250	17—20	6.1	43.0
6	a)	20	11.6	2	3.6	2.5	250	17—20	7.7	54.2
7	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	2—4	7.0	49.3
8	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	16—18	7.9	55.6
9	8	20	11.6	2	2.5	2.5	250	30—33	9.0	63.4
10	20	20	11.6	2	—	—	250	18—20	3.6	25.3
11	8	20	11.6	2	2.5	2.5	b)	30—33	5.7	40.0

- a) CaO 15g 添加,  
b) ベンゼン 250ml.

### 3. 考 察

水酸化カリウムの存在下におけるアセチレンとケトンの反応は次式の如く考えられている。





我々が前報に記した如き カーバイドとの反応と共に 上記の反応も同時に起っていると考えられる。

#### 4. 結 言

カーバイド末とアセトンをエチルエーテル中にて 水酸化カリウムを縮合剤として反応せしめ 2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールを合成する場合、アセチレンを共用するときは収量の増大をもたらすことができることを知った。最高収率は63.4%であった。

なおこの際少量副生する 2-メチル-3-ブチン-2-オールを単離、確認した。

#### 文 献

- 1) 野路, 他, 富大工紀 11巻32頁

(昭和37年10月31日受付)