

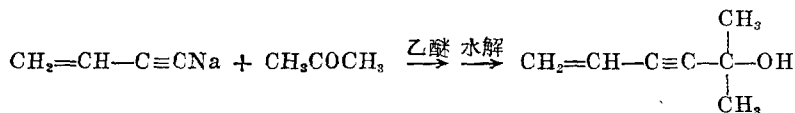
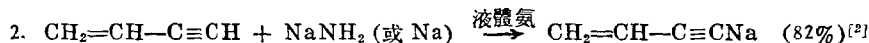
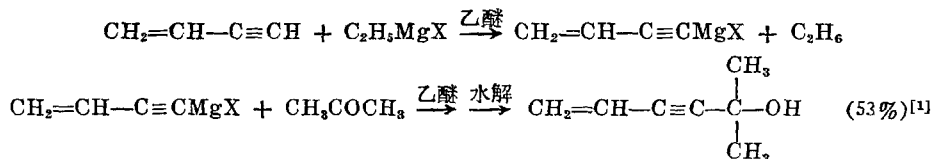
二甲基乙烯乙炔基甲醇的合成

曹孟駿

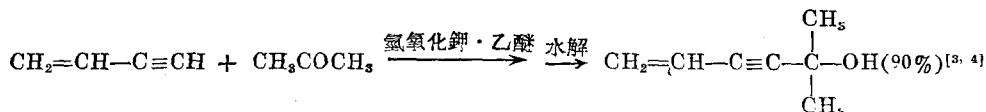
二甲基乙烯乙炔基甲醇(液態甲醇膠 карбинольный клей)是一種重要的單體,以過氧化苯酰作引發劑聚合後,可以成為對多種金屬及非金屬物質都具有巨大膠粘力的玻璃狀固體。由於這種性質,在現代工業中,尤其是在光學工業,機器制造工業及工具製造工業中,它得到了廣泛的應用。

由乙烯基乙炔合成二甲基乙烯乙炔基甲醇,下列幾個反應都是可以採用的方法:

1. Grignard 反應

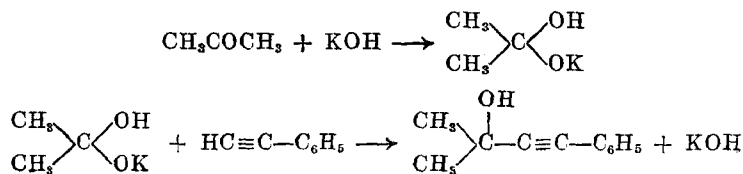


3. Фаворский 反應

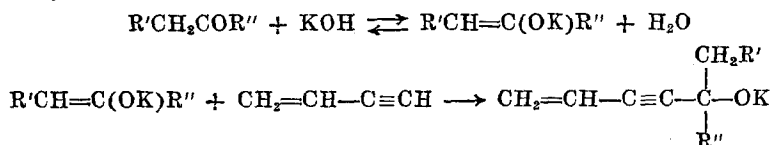


由於前二方法的步驟比較複雜,產率較低,後法的步驟簡單,產率較高,而且氫氧化鉀還可以回收利用,例如 Galitzenstein 和 Woolf^[5] 曾將氫氧化鉀回收循環利用了六次效率未見減低,所以 Фаворский 反應現在仍然是合成二甲基乙烯乙炔基甲醇最方便的途徑。

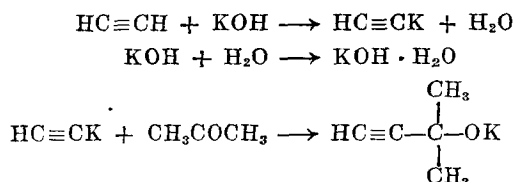
關於 Фаворский 反應的歷程,已經有了幾種不同的見解。Фаворский^[6] 參照了丙酮及三氯甲烷在氫氧化鉀存在下反應的機構,認為此反應是如下式所表示的那樣進行的:



Назаров^[5] 則以下列化學式對此反應作了說明：



Коротков 和 Парофенова^[7] 指出：Фаворский 反應是二級反應，其反應速度由乙炔及氫氧化鉀的濃度確定。他們建議了如下的反應歷程：



Назаров 的見解不能說明不能烯醇化的酮類(如二苯酮)與乙炔在氫氧化鉀存在下反應的事實^[5]，所以它是不够全面的。在 Фаворский 的解釋中沒有水的關係，按照這一解釋，水不應當對此反應有什麼影響。而在 Коротков 等所建議的反應歷程裏，乙炔與氫氧化鉀生成炔鉀鹽及水却是決定反應速度的一步，因而水的存在將一定不利於反應的進行。所以試驗水對反應產率的影響將是對這兩種反應歷程的考驗。一般商品氫氧化鉀常含有相當量的水，而且因規格及包裝的不同，其含水量亦有差別。將普通氫氧化鉀於 350° 焙燒，需 1½ 小時以上的時間始能將其焙燒至衡重，灼減率達百分之十一點六至百分之十五。以於 350° 焙燒二小時，迅速打為粉末的氫氧化鉀加定量的水進行水對反應產率的影響試驗證明：水是影響合成二甲基乙烯乙炔基甲醇產率的關鍵因素(表 1)。故而 Фаворский 的解釋可能性很少，而 Коротков 等所建議的反應歷程是比較合理的。

Фаворский 反應經常是在乙醚、多醚或醇縮醛等溶劑中進行的。既然此反應具有 Коротков 等所建議的反應歷程，並且氫氧化鉀及乙炔的濃度確定反應速度，所以在合成二甲基乙烯乙炔基甲醇的具體情況下，為了保證乙炔基乙炔和氫氧化鉀的最大濃度，簡化制備步驟，不使用任何溶劑，而逕以乙炔基乙炔和丙酮在氫氧化鉀存在下進行縮合，有可能是可行的。試驗證明：反應在此條件下以適當的用料比進行 1½ 小時，亦可得到了良好的結果(表 2)。

試 驗 部 分

(一)水對反應產率的影響

試驗是按 Назаров 的原配方進行的。於一個 500 毫升三口燒瓶上分別裝置汞封攪拌器、深冷迴流器、溫度計和分液漏斗。瓶中置經於 350°C 焙燒 2 小時的氫氧化鉀粉末 60 克，無水乙醚 100 毫升。將瓶在冰鹽浴中冷卻至 0°，於急劇攪拌下加入表 1 所示的蒸餾水。以乾冰使深冷迴流器冷卻至 -70° 後，將 60 克曾經氫氧化鈉溶液洗滌、無水氯化鈣乾燥、收集於 -70° 深冷瓶中的乙炔基乙炔加入瓶中。自分液漏斗緩緩加入 60 克化學純丙酮。控制丙酮加入速度，使反應溫度保持於 0°(±5°)。當加入 40—45 克丙酮後，反應物常呈糊狀，繼續加入丙酮，糊狀物逐漸消失。加完丙酮後，再於室溫攪拌四小時。加水 100 毫升使所形成的二甲基乙烯乙炔基甲醇鹽水解。待液體分為兩層後，以分液漏斗將下層氫氧化鉀水溶液分去。以 5% 硫酸洗滌乙醚溶液至洗液呈酸性。在乙醚溶液中加少量碳酸鉀中和餘酸。按二甲基乙烯乙炔基甲醇的理論產量，加入 0.1% 二苯胺或對苯二酚。於水浴上蒸去乙醚和未反應的乙炔基乙炔及丙酮。然後減壓分餾。由於尚有微量水的存在，最初蒸出者為二甲基乙烯乙炔基甲醇和水的混合物，以分液漏斗將水分

去。後蒸出者為二甲基乙烯乙炔基甲醇，沸點：50—51°/9—10 毫米，各次試驗所得兩部分產品²⁰在1.4750—1.4765 之間，達到蘇聯液態快醇膠的要求。按丙酮用量計算產率，結果列於表 1。

表 1.

試驗 編號	加水量(毫升)及折算成 的氫氧化鉀含水百分率		用 料 量				產 率 %
			氫氧化鉀 (克)	丙 酮 (克)	乙烯基乙炔 (克)	乙 醚 (毫升)	
1	一 毫升	—	60	60	60	100	88.1
2	0.5 毫升	0.8%	60	60	60	100	85.5
3	1.7 毫升	2.8%	60	60	60	100	87.2
4	3.15 毫升	4.9%	60	60	60	100	75.8
5	6.14 毫升	9.3%	60	60	60	100	71.4
6	商品化學用氫氧化鉀		30	29	35	50	44

(二)無溶劑存在下合成二甲基乙烯乙炔基甲醇

裝置及操作同上，但不加水和乙醚。並且根據初步試驗的結果，氫氧化鉀用量較之 Назаров 的原配方又有進一步的減少加完丙酮後在室溫攪拌 1½ 小時。試驗結果見下表 2。

表 2.

試驗編號	用 料 量			乙 烯 基 乙 炔 丙 酮 (重量比)	產 率 %
	氫氧化鉀(克)	丙酮(克)	乙 烯 基 乙 炔(克)		
7	28	38	34	0.894	78.3
8	56	76	76	1.000	89.5
9	28	38	43	1.134	89.5
10	28	38	68	1.842	91.0
11	28	38	78	2.053	91.0
12	28	38	94	2.470	91.0

參 考 文 獻

- [1] W. H. Carothers and G. J. Bercher, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1094 (1933).
- [2] W. H. Carothers and R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1097 (1933).
- [3] И. Н. Назаров, ИЗВ. АН. С. Х. СССР. **1939**, 683.
- [4] И. Н. Назаров и В. М. Ломанов, ИЗВ. АН. С. Х. СССР. **1940**, 559. С. А., **35**, 4733 (1941).
- [5] E. G. Galitzenstein and C. Woolf, Brit. 589, 350. С. А., **42**, 200 (1948).
- [6] А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **37**, 643 (1905).
- [7] А. А. Коротков и Г. А. Парофенова, Механизм реакции фаворского—конденсачный ацетилена, кетонов и едкого кали. Труды внииск. вып. III (1951).
- [8] А. Т. Бабаян, ЖОХ. **10**, 1179 (1940).

代 郵

來稿“高聚物的溶解及溶漲熱與分子量及溫度的關係”一文，稿上未書明姓名地址，而信封已為本刊編委會不悞遺失，請譯者來函告明，並致歉意。

編 委 會