Syntheses of Model Substances for Polyacrylonitrile and Its Co-Polymers

II. Some Properties of Model Substances

By Toshihiro Takata, Hajime Ishii, Yoshiyuki Nishiyama
and Masakazu Taniyama

In the preceding paper, it has been reported that the dimer model of polyacrylonitrile $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (II) and the trimer model $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (III) were liquid. But

after storage for a long period, crystal appeared in them. The crystalline substance (II-2) were separated from the liquid substance (II-1) by separative crystallization and gas chromatography. From (III), three kind of crystalline substances, (III-1), (III-2) and (III-3), were obtained by the separative crystallization, which have definite melting points. In the preceding paper, it has been reported that the tetramer model, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (IV), was waxy. How

ever from (IV) also, by the separative crystallization the two crystalline substances, (IV-2), (IV-3), were obtained, which have higher melting points than others. The properties of these separated substances were discussed on their optical activity, infrared spectra, X-ray diffraction and on their carboxylic acid derivatives.

第3報 エステル，酸，アミド共重合体模型の合成（その 1）

（1960 年 12 月 5 日受理）

高田 利宏*・谷山 雅一*

要 旨 アクリロニトリルを主成分とした共重合体としてエステル，酸，アミドを含む共重合体の模型物質の一例として次のとき構造の物質を合成した。

このような物質はすべてシアノ酢酸エステルより出発し Michael-Addition 反応を利用して合成された。

1. 緒 言

前報¹⁾においてはポリアクリロニトリルの模型物質として脂肪族多価ニトリル誘導体（ニトリル基が炭素原子 1 個おきに結合した直鎖化合物）の合成を行なった。本報においては，そのニトリル基のうちのいずれかが $-\text{COOH}$ ， $-\text{COOCH}_3$ ， $-\text{CONH}_2$ に置換された型の模型物質の合成を試みた。いいかえればシアノカルボン酸あるいはシアノカルボン酸メチルエステルあるいはシアノカルボン酸アミドの誘導体の合成である。このような誘導体の合成について従来報告されているものにはジニト

リルの半加水分解によるもの^{2), 17)}，あるいはラクトンと KCN との反応に基くもの^{10~12), 14), 15), 18), 19)}，あるいはハロゲンカルボン酸エステルと KCN との反応に基くもの^{3), 4)}，マロン酸エステルより出発して Michael-Addition 反応を利用した方法^{5), 13)}あるいはシアノ酢酸エステルより出発した誘導方法^{6), 9), 9)}があり，その他副生成物として得られたという報告もある^{7), 16)}。

それらの中で，シアノ酢酸エステルより出発した方法として大杉⁶⁾は $\text{CH}_2(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ を合成し，L. Ruzick ら⁹⁾はシアノ酢酸エステルと $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

* Research Institute, Toho Rayon Co., Ltd. (Kitajima-cho, Itanogun, Tokushima)

との反応を検討し, Zakharkin and Preobrazhenskii⁹⁾ は $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$ を合成しているが, われわれもシアノ酢酸エステルより出発して次に示す工程にてシアノカルボン酸誘導体 (アクリロニトリル共重合体模型物質) の合成を行ない, それぞれ目的物を合成することができた。それらの目的物の中で (XII), (XIII), (XVI), (XVII), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), (XXIII), (XXIV), (XXVII), (XXVIII), (XXX), (XXXI), (XXXII), (XXXIII), (XXXIV), (XXXV), (XXXVIII), (XXXIX), (XXXXI), (XXXXII), (XXXXIII), (XXXXIV) はいずれも新物質と思われる。

(以下の文中でメチルアクリレートを MA, メチルメタアクリレートを MMA, アクリロニトリルを AN, メタアクリロニトリルを MAN と略記する。)

上記の合成物は, いずれも不斉炭素を含んでるのでそれぞれ立体異性体の存在が考えられるが, 本報ではその

ことについて検討するには至らなかった。

2. 実験の部

2.1 シアノ酢酸エチルエステルへの MA, MMA, AN, MAN の付加

(II) の合成以外においては MA, AN の付加は KOH-メタノール溶液を触媒としてジオキサン溶液にて反応を行ない, MMA, MAN の付加の場合には無水エタノール溶液中にて NaOC_2H_5 を触媒として使用した。

2.1.1 α -シアノ- γ -カルボメトキシ- n -吉草酸エチルエステル (I)

MMA に対してシアノ酢酸エステルを過剰に使用して反応させると (I) を得ることができたが, 両者を同モル量使用したときには (I) がほとんど得られずに (V) が多量得られた。すなわち, Na 2.5 g を無水エタノール 65 cc に溶解し, これをシアノ酢酸エチルエステル 650 g (5.8

Table 1 The properties of Michael-addition products

Compound	Yield (%)	bp. (°C/mm Hg)	d_4^{20}	n_D^{20}	Element. anal.		
					C % (calcd. %)	H % (calcd. %)	N % (calcd. %)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(I) 56.6	125~128/2	1.0910	1.4392	56.40 (56.32)	7.16 (7.09)	6.27 (6.57)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(II) 35.8	125~127/3	1.1205	1.4390	54.08 (54.26)	6.57 (6.58)	7.08 (7.03)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(III) 63.8	128/3	1.0624	1.4373	58.14 (58.13)	7.58 (7.54)	6.02 (6.16)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(IV) 48.6	132~134/3	1.0674	1.4362	57.17 (56.32)	7.32 (7.09)	6.10 (6.57)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(V) 80.5	175~180/5	1.1112	1.4509	57.25 (57.49)	7.47 (7.40)	4.30 (4.47)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(VI) 75.2	158~161/1	1.1342	1.4520	56.17 (56.17)	7.00 (7.07)	4.98 (4.68)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(VII) 85.0	170/4	1.1622	1.4579	54.38 (54.73)	6.83 (6.71)	5.10 (4.91)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(VIII) 85.0	174/4	1.0910	1.4560	59.88 (59.98)	7.01 (7.19)	10.20 (9.89)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(IX) 69.2	168~170/3	1.1199	1.4575	57.17 (58.63)	6.61 (6.81)	11.09 (10.52)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(X) 81.9	165~168/3	1.1132	1.4562	58.66 (58.63)	6.84 (6.81)	10.71 (10.52)
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	(XI) 83.7	179~183/2	1.1508	1.4586	57.02 (57.13)	6.23 (6.39)	11.29 (11.11)

モル)に加え、室温で 1 時間かきまぜた後加熱を開始し、52°C に達してから MMA 120 g (1.2 モル) を徐々に滴加した。滴加所要時間 3 時間。滴加中に反応液温は 77°C に達した。滴加後更に 2½ 時間 75°C にてかきまぜた後 1 夜放置し、翌日塩酸にて反応液を中和し多量の水を加えて油状層を分離し、その油状物から蒸留により Table 1 に示すように (I) を得た。

2.1.2 α-シアノ-γ-カルボメトキシ-*n*-酪酸エチルエステル (II)

Na 1.8 g (無水エタノール 50 cc), シアノ酢酸エチルエステル 335 g (約 3 モル), MA 70 g (0.82 モル) を使用して (I) の合成の場合と同様にして (II) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.3 α-シアノ-α-メチル-γ-カルボメトキシ-*n*-吉草酸エチルエステル (III)

Na 55 g を無水エタノール 1200 cc に溶解し、これに (I) 511 g を加え室温にて 2½ 時間かきまぜた後ヨウ化メチル 486 g を滴加した。滴加所要時間 2 時間、その間発熱するのでときどき反応器を氷水で冷却して反応液温を 30~36°C に保持した。滴加終了後 3 時間継続してかきまぜた後、1 夜放置し、翌日エタノールを留去後水に投入し、分離してきた油状層を蒸留して (III) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.4 α-シアノ-α-メチル-γ-カルボメトキシ-*n*-酪酸エチルエステル (IV)

(II) 50 g, Na 5.75 g (無水エタノール 125 cc), ヨウ化メチル 50 g より (III) の合成の場合と同様に処理して (IV) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.5 αα'-ジメチル-γ-シアノ-γ-カルボエトキシ・ピメリン酸・ジメチルエステル (V)

(I) に MMA を付加することにより簡単に合成できるがシアノ酢酸エチルエステルより直接合成した。すなわち、シアノ酢酸エチルエステル 226 g (2 モル) と MMA 400 g (4 モル) と無水エタノール 200 cc とを混合し、液温を 3~5°C に保ってかきまぜながら Na 4 g (無水エタノール 80 cc に溶解) を徐々に滴加した。滴加所要時間 2 時間。滴加後、反応液温を室温にまで上昇し室温で 7

時間かきまぜた後 1 夜放置した。翌日塩酸にて中和後水に投じ、油状層として分離し、蒸留した。結果は Table 1 に一括。

2.1.6 α-メチル-γ-シアノ-γ-カルボエトキシ・ピメリン酸ジメチルエステル (VI)

(I) 53 g をジオキサン 70 g と混合し、これに MA 20 g を加え、外部を氷-食塩にて冷却してかきまぜながら濃度 30% KOH-メタノール溶液 3 cc を少量ずつ滴加し、反応液温はその間 30°C 以下に保たれた。滴加所要時間 30 分、滴加後室温にて 2½ 時間かきまぜた後 1 夜放置し、翌日塩酸にて中和し、水に投じて油状層を分離し、その油状層より (VI) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.7 γ-シアノ-γ-カルボエトキシ・ピメリン酸ジメチルエステル (VII)

(II) に MA を付加することにより (VI) の場合と同様にして (VII) が得られるはずであるが、シアノ酢酸エチルエステルと MA とから直接合成した。すなわち、シアノ酢酸エチルエステル 264 g, MA 400 g, ジオキサン 466 g, 30% KOH-メタノール溶液 21 cc を使用して (VI) の合成の場合と同様に反応した。結果は Table 1 に一括。

2.1.8 α-メチル-γ-カルボエトキシ-γ-ε-ジシアノ・エナント酸メチルエステル (VIII)

(I) 724 g (3.4 モル) を MAN 235 g (3.4 モル) と混合し、室温にてかきまぜながらこれに Na 4 g (無水エタノール 100 cc に溶解) したものを 1 分間に滴加し、3 時間 92~97°C にてかきまぜた後 1 夜放置し、翌日塩酸にて中和後水に投じて分離する油状層より (VIII) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.9 α-メチル-γ-カルボエトキシ-γ-ε-ジシアノ・カブロン酸メチルエステル (IX)

(I) 53 g, AN 15 g, ジオキサン 70 g の混液を (VI) の場合と同様に 30% KOH-メタノール溶液にて処理して (IX) を得た。結果は Table 1 に一括。

2.1.10 γ-カルボエトキシ, γ-ε-ジシアノ・エナント酸メチルエステル (X)

ジオキサン 280 g, α-メチル-α'-カルボエトキシ・グルタロニトリル¹⁾ 200 g, MA 105 g, 30% KOH-メタノール

Table 2

	bp.	d_4^{20}	n_D^{20}	C % (Calcd. %)	H % (Calcd. %)	N % (Calcd. %)
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \quad (\text{IV})'$	111~112°C/ 1 mmHg	1.1229	1.4407	54.24 (54.26)	6.55 (6.61)	6.96 (7.03)
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \quad (\text{IX})' \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \quad \text{CN} \quad \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	172°C/ 1 mmHg	1.1316	1.4570	57.07 (57.15)	6.55 (6.40)	11.38 (11.11)

Table 2 The properties of ester derivatives

Compound	Yield (%)	bp. (°C/mm Hg)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Element. anal.		
					C % (calcd. %)	H % (calcd. %)	N % (calcd. %)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XII)	41.7	110~ 113/16	0.9858	1.4272	61.73 (61.91)	8.44 (8.44)	9.25 (9.03)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XIII)	68.6	113~ 115/15	1.0038	1.4280	59.92 (59.95)	8.21 (7.85)	9.92 (9.92)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XIV)	54.2	111~ 113/16	1.0094	1.4252	59.44 (59.95)	7.88 (7.85)	9.92 (9.92)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XV)	50.2	110~ 112/16	1.0462	1.4268	56.31 (56.67)	7.19 (7.13)	11.09 (11.02)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XVI)	41.2	130~ 132/2	1.0607	1.4452	59.78 (59.73)	8.05 (7.94)	5.87 (5.81)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XVII)	37.9	135~ 137/2	1.0846	1.4460	57.98 (57.88)	7.65 (7.95)	6.07 (6.14)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XVIII)	52.8	163~ 165/5	1.0980	1.4470	56.59 (56.32)	7.09 (7.09)	6.70 (6.57)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XIX)	68.0	137~ 139/2	1.0374	1.4490	63.32 (63.44)	7.78 (7.74)	13.41 (13.45)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XX)	48.0	155~ 157/2	1.0604	1.4530	61.83 (61.83)	7.27 (7.27)	14.33 (14.42)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XXI)	39.0	152~ 154/2	1.0569	1.4519	61.86 (61.83)	7.33 (7.27)	14.42 (14.42)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ (XXII)	47.0	160~ 162/2	1.0899	1.4550	59.68 (59.98)	6.74 (6.71)	15.61 (15.59)

2.2.10 γ - ϵ -ジシアノ・エナント酸メチルエステル (XXI)

(X) 220 g を KOH-エタノール溶液 (KOH 54 g, 99.5% エタノール 750 cc) にて (XII) の場合と同様に処理してケン化し、次いで脱炭酸して (XXI) を得た。収率ならびに性状は Table 2 に一括。

2.2.11 γ - ϵ -ジシアノ・カブロン酸メチルエステル (XXII)

(XI) 200 g を KOH-エタノール溶液 (KOH 53 g, 99.5%

エタノール 700 cc) にて (XIII) の場合と同様に処理してケン化し、次いで脱炭酸して (XXII) を得た。収率ならびに性状は Table 2 に一括。

2.3 シアノカルボン酸エステルより シアノカルボン酸アミドの誘導

上記 (XII)~(XXII) のシアノカルボン酸エステルと濃厚アンモニア水 (過剰量) とを混合し室温にて数日間かきまぜて誘導した。その反応条件ならびに結果は Table 3 に一括する。

Table 3-1 Syntheses of the amide derivatives

Reagents			Reac. period (days)	Derived amide compound	Yield	
Ester deriv. (g)	13.8 <i>N</i> -NH ₃ aq. (cc)				(g)	(%)
(XII) 5.0	50	10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXIII)	3.8	81.5
(XIII) 5.0	50	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXIV)	4.4	98.5
(XIV) 5.0	50	6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXV)	4.4	98.5
(XV) 1.9	5	5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXVI)	0.3	17.9
(XVI) 10.0	50	11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXVII)	1.7	19.4
(XVII) 8.8	26	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXVIII)	2.0	26.2
(XVIII) 6.0	10	5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXIX)	1.5	29.1
(XIX) 10.0	30	11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXX)	XXX-A 0.5 XXX-B 0.8 XXX-C 1.5	5.4 8.6 16.2 } 30.2
(XX) 8.0	13	5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXXI)	1.0	13.5
(XXI) 5.8	10	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXXII)	0.8	15.0
(XXII) 7.0	13	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	(XXXIII)	0.7	10.9

Table 3-2 The properties of the amide derivatives

Amide derivs.	mp (°C)	Solvents for recrystallization	Element. anal.		
			C % (calcd. %)	H % (calcd. %)	N % (calcd. %)
(XXIII)	110~112	Methylethylketone (MEK)	59.97 (59.97)	8.60 (8.60)	20.02 (19.99)
(XXIV)	77~ 79	MEK+ Benzene (Bz)	57.09 (57.12)	8.07 (7.99)	22.50 (22.21)
(XXV)	74~ 76	MEK+ Bz	57.18 (57.12)	8.06 (7.99)	22.27 (22.21)
(XXVI)	74	MEK	52.85 (53.55)	7.14 (7.19)	24.52 (24.99)
(XXVII)	250*	MEK+ Acetone (Ac)+Water (W)	56.81 (56.85)	8.03 (8.11)	19.80 (19.89)
(XXVIII)	178~180	MEK+ Ac+ W	54.69 (54.80)	7.79 (7.67)	21.28 (21.31)
(XXIX)	141	MEK+ Ac+ W	52.44 (52.44)	7.15 (7.15)	22.98 (22.94)
(XXX)-A	152~153	MEK+ Bz	61.93 (62.15)	7.95 (7.82)	21.70 (21.75)
(XXX)-B	128~131	MEK+ Bz	61.97 (62.15)	8.13 (7.82)	21.85 (21.75)
(XXX)-C	103~105	MEK+ Bz	62.04 (62.15)	7.95 (7.82)	21.50 (21.75)
(XXXI)	98~100	MEK	60.28 (60.31)	7.29 (7.31)	23.51 (23.45)
(XXXII)	90~ 92	MEK	59.93 (60.31)	7.40 (7.31)	23.48 (23.45)
(XXXIII)	74~ 75	MEK	57.86 (58.16)	6.72 (6.71)	25.36 (25.44)

* (XXVII) melts sharply at 250°C when it is heated rapidly, but decomposes at 224~227°C when it is heated slowly.

Table 3 に示した中で α -メチル- γ - ϵ -ジシアノ・エナントアミド (XXX) の場合には融点の異なる 3 種類の結晶 ((XXX)-A, (XXX)-B, (XXX)-C) が得られたが元素分析値はいずれも (XXX) の計算値とよく一致しているので立体異性体とも考えられる。

2.4 シアノカルボン酸エステルよりシアノカルボン酸の誘導

上記シアノカルボン酸エステルを KOH-無水エタノール溶液と混合し室温にて放置してケン化を行ない、反応液はその後減圧濃縮してからエーテルにて未ケン化物を抽出除去し、残ったケン化物を塩酸性としてからエーテルにて抽出し、エーテル溶液として遊離カルボン酸を得る。これからエーテルを留去して目的物を得た。その結果は Table 4 に一括。

上記 Table 4 の中で (XXXVI), (XXXXIV) だけは元素分析値とアルカリ滴定値より算出した分子量とがそ

れらの計算値と一致するには至らなかったが、他のものは元素分析値においてもアルカリ滴定結果より算出した分子量においても計算値とよく一致した。また、いずれのカルボン酸誘導体も (XXXVIII) 以外は次の Table 5 に示すごとく結晶性 S-ベンジルチウロニウム塩を好収率にて誘導した。

3. 総 括

以上のごとく中間体をも含めて 44 種類の物質の合成を行なった。その中で (XXXVI) および (XXXXIV) だけは少し不純物を含む状態でしか得られなかったが、両者とも S-ベンジルチウロニウム誘導体としては純粋な状態で確認することができたので本質的には合成できたものと思われる。それ以外の 42 種類はすべて純粋な状態で確認することができた。

付 記：本研究にあたりご助言を賜った東邦レーヨン株

Table 4-1 The saponification of the ester derivatives

Ester (g)	KOH (g)	Ethanol (g)	Reac. period (days)	Derived carboxylic acid compds.	Yield	
					(g)	(%)
(XII)	5.0	2.1	28	1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXIV) 0.9 20.0
(XIII)	5.6	2.6	40	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXV) 0.7 14.0
(XIV)	5.6	2.6	40	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXVI) 0.7 14.0
(XV)	1.9	1.0	14	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXVII) 0.7 41.2
(XVI)	10.0	5.5	50	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXVIII) 7.2 81.5
(XVII)	5.0	9.0	120	4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXIX) 1.8 40.9
(XVIII)	4.3	2.6	35	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXX) 2.1 56.8
(XIX)	9.0	2.5	50	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXXI) 6.4 76.2
(XX)	5.8	2.1	25	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXXII) 0.8 14.8
(XXI)	3.0	1.0	14	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXXIII) 1.3 46.6
(XXII)	5.0	1.9	27	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{COOH} \end{array}$	(XXXXIV) 1.0 21.7

Table 4-2 The properties of the carboxylic acid compounds

Compound	mp. <i>d.</i> n_D etc.	Distilled temp. (with micro flask)	Mol. Wt. from the titration with NaOH (Calcd. Mol. Wt.)	Element. anal.		
				C % (calcd. %)	H % (calcd. %)	N % (calcd. %)
(XXXIV)	$d_4^{26.5}$ 1.0356, $n_D^{26.5}$ 1.4339	128-130°C/1 mmHg	141.0 (141.2)	58.72 (59.55)	7.79 (7.86)	10.09 (9.92)
(XXXV)	d_4^{26} 1.0676, n_D^{26} 1.4325	127-130°C/1 mmHg	134.5 (127.1)	56.55 (56.68)	7.16 (7.13)	11.04 (11.02)
(XXXVI)	mp. 31°C	127-130°C/1 mmHg	143.0 (127.1)	56.62 (56.68)	7.43 (7.13)	10.97 (11.02)
(XXXVII)	mp. 37°C	145°C/1 mmHg	113.2 (113.1)	52.99 (53.09)	6.20 (6.24)	12.10 (12.39)
(XXXVIII)	mp. 142-143°C	193°C/ 3×10^{-4} mmHg	210.2 (213.2)	56.00 (56.32)	7.13 (7.09)	6.57 (6.57)
(XXXIX)	paste-like sticky	180-190°C/ 3×10^{-4} mmHg	201.4 (199.2)	54.42 (54.26)	6.83 (6.58)	7.18 (7.03)
(XXXX)	mp. 93-94°C	180-195°C/ 3×10^{-4} mmHg	187.7 (185.2)	55.72 (55.68)	6.08 (6.04)	13.23 (13.53)
(XXXXI)	paste-like sticky	165°C/ 3×10^{-4} mmHg	193.9 (194.2)	61.22 (61.83)	7.24 (7.26)	14.54 (14.43)
(XXXXII)	mp. 96-98°C	163°C/ 3×10^{-4} mmHg	179.4 (180.2)	59.44 (59.98)	6.70 (6.71)	15.63 (15.55)
(XXXXIII)	paste-like sticky	185°C/ 3×10^{-4} mmHg	185.8 (180.2)	59.61 (59.98)	6.88 (6.71)	15.78 (15.55)
(XXXXIV)	paste-like sticky	175°C/ 3×10^{-4} mmHg	180.0 (166.2)	56.93 (57.82)	6.26 (6.06)	16.40 (16.86)

Note: In this Table the properties of (XXXIV)-(XXXVII) represent that of the materials which are distilled with micro flask. From this results it can be said that no reactions like imide-ring-formation¹⁹⁾ have occurred during distillation. But about (XXXVIII)-(XXXXIV), it is described on undistilled substances. These compounds can be distilled at the temperature above mentioned, but from the results of the elementary analysis and the titration with NaOH it is detected that the reaction like imide-ring-formation or acidanhydride-ring-formation²⁰⁾ have been occurred during distillation. So, it is not described here about distilled materials of (XXXVIII)-(XXXXIV).

Table 5 S-Benzylthuronium salts of cyano carboxylic acids
(Recrystallized from water)

Used original acids	mp. of salts (°C)	Element. anal.		
		C % (calcd. %)	H % (calcd. %)	N % (calcd. %)
(XXXIV)	137 — 138	58.80 (58.60)	7.10 (6.89)	13.78 (13.67)
(XXXV)	118 — 120	57.31 (57.31)	6.62 (6.53)	14.14 (14.32)
(XXXVI)	143 — 145	57.36 (57.31)	6.67 (6.53)	14.35 (14.32)
(XXXVII)	137 — 138	55.58 (55.89)	6.03 (6.13)	14.75 (15.04)
(XXXVIII)	paste-like, sticky	—	—	—
(XXXIX)	151 — 153	56.57 (56.47)	6.23 (6.26)	13.25 (13.25)
(XXXX)	164 — 166	55.72 (55.68)	6.08 (6.04)	13.23 (13.53)
(XXXXI)	122 — 124	59.52 (59.97)	6.72 (6.71)	15.05 (15.54)
(XXXXII)	127 — 128	58.48 (58.93)	6.37 (6.40)	16.18 (16.17)
(XXXXIII)	133 — 135	59.04 (58.93)	6.38 (6.40)	16.25 (16.17)
(XXXXIV)	142 — 143	58.25 (57.81)	6.11 (6.06)	16.92 (16.85)

式会社研究所川勝道比古所長ならびに徳島大学薬学部名誉教授吉岡寅吉博士に深謝し、実験に協力せられた広井巖、西条博の両氏、元素分析を実施された井上敏一、矢野桂子の両氏に謝意を表す。なお、昭和 35 年 10 月 7 日 日本化学会中国四国支部第 31 回常会にて講演したものである。

文 献

- 1) 高田利宏, 谷山雅一: 高化, **16**, 693(1959)
- 2) S. M. McElvain and R. D. Mullineaux: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1811~1816(1952)
- 3) E. C. Lodd and H. Sargent: *USP* 2655521(1953)
- 4) M. Rothstein: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3038(1954)
- 5) J. O. Jilek and V. Michajlszyn: *Chem. Abst.*, **49**, 9507(1955)
- 6) 大杉邦三: 薬誌, **77**, 333(1957)
- 7) N. F. Albertson: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2594(1950)
- 8) L. Ruzick, et al.: *Helv. Chim. Acta*, **17**, 183(1934)
- 9) L. I. Zakharkin and N. A. Preobrazhenskii: *Chem. Abst.*, **48**, 3367(1954); *Zhur. Obshchei Khim.*, **23**, 518~522(1953)
- 10) H. Hausmann and R. Bäumler: *Ger. P* 707853(1941)
- 11) W. Reppe, et al.: *Ann.*, **596**, 1~5(1955)
- 12) G. Paris, et al.: *Can. J. Chem.*, **33**, 1724(1955)
- 13) J. A. Rumpf: *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2116(1952)
- 14) W. Wislicenus: *Ann.*, **233**, 113(1886)
- 15) C. Bordenca and H. G. Sellers Jr.: *USP* 2736740(1956)
- 16) C. G. Overberger, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2082(1953)
- 17) Inventa A.-G.: *BP* 78258(1957)
- 18) W. Reppe, et al.: *Ann.*, **596**, 158~224(1955)
- 19) Henry: *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] **18**, 176 (Beilstein II. 634)
- 20) H. Zahn and P. Schäfer: *Chem. Ber.*, **92**, 736(1959)

Syntheses of Model Substances for Polyacrylonitrile and Its Co-Polymers

III. Syntheses of Model Substances of Co-Polymers Including Ester-, Carboxyl- or Amide-Group

By Toshihiro Takata and Masakazu Taniyama

As model substances for co-polymers of acrylonitrile and some co-monomer units which included methyl ester, carboxylic or amide group, three types of substances were prepared from cyano acetic acid ester using Michael reaction as follow: