(6) BCT-オレフィン系に DC を添加するとオレフィンの二量体の生成が認められる。

(7) BCT-オレフィン系ではスチレンの水素添加活性がなく、DC を加えると再び活性が現われる。

以上の結果を総合してこの触媒系のオレフィン重合作用を考慮してみることにする。すでに Natta 系触媒の活性点に関しては多くの研究がなされているが、最近では P. Cossee⁵⁾ らが塩化チタン(III)表面上のチタン-アルキル結合を活性点として考えた興味深い報告をしている。

BCT と DC の反応で既報⁶⁾でも推察してきたようなチタン-水素結合を生ずる。これに BCT とジエチル亜鉛との反応で生成するエチレン、または雰囲気中のオレフィン(エチレンまたはプロピレン)が作用して BCT-アルキルを生成し、塩化チタン(III)が存在すると、その結晶表面にアルキル基の移動がおこる。一方、BCT ジエチル亜鉛は塩化チタン(III)の還元にも使われ、これらの反応が競争的に起こって活性点が生じるのではないかと考えられる。既報^{6,7)}で検討した塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系の触媒作用と同じように考えて、BCT がチタン-アルキル結合を生じ、これが塩化チタン(III)と反応してその表面に活性なチタン-アルキル結合を生成すると考えるのがもっとも妥当であると思われる。Natta 触媒においてアルキルアルミニウムは単に塩化チタン(III)のアルキル化剤としてのみ考えることはできず、チタン-アルキル結合の安定化、あるいは

重合途上における活性点の再生、さらに溶媒中の不純物を除去するためにも使われていると考えられる。鍵谷⁸⁾はチタン複合触媒によるオレフィンの高重合に関して、有機金属化合物の役割として、チタンのアルキル化反応、アルキルチタン化合物あるいは活性点の会合防止、ならびに強酸性点の選択的被毒の三つを挙げている。

このような点を著者^{7,10)}らが研究してきた触媒系についてみると、既報で報告した塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系、また塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド-ナトリウム系触媒では、重合初期の活性は大いにもかわらず、その持続性は Natta 触媒にくらべて劣るが、本触媒系では BCT, DC, ジエチル亜鉛あるいはオレフィンの各成分が作用し合って重合途上においても活性点を再生するらしく、前報⁹⁾で示したように活性の持続性は良好である。すなわち、その真の姿は確認していないが BCT-アルキルが連続的に生成して活性点の形成に関与していると考えられる。BCT, DC, ジエチル亜鉛は脂肪族炭化水素に可溶であり、これら各成分の反応物を均一系と考えれば Natta 触媒におけるアルキルアルミニウムと比較対照して考えることができる。前報^{1,2,9)}から述べてきたように、本触媒系においては BCT を中心としてオレフィンの水素添加活性と重合活性とが密接に関係していることも興味深い。

おわりに、本研究を行なうにあたり終始御指導いただいた京都大学工学部武上善信教授、ならびに徳山曹達株式会社常務取締役中沢治男氏、同取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

8) 鍵谷, 有機合成化学 22, 785 (1964).

- 5) a) P. Cossee, *J. Catalysis* 3, 80 (1964).
- b) E. J. Arlman, *ibid.* 3, 89 (1964).
- c) E. J. Arlman, P. Cossee, *ibid.* 3, 99 (1964).
- 6) 四方, 西野, 東, 工化 68, 352 (1965).
- 7) 東, 四方, 大庭, 西野, 松村, 工化 68, 347 (1965).

テトラヒドロピランカルボン酸ビニルの合成と重合†

(昭和 40 年 1 月 13 日 受理)

田村 章雄・上原 赫・伊藤 祐輔・村田 二郎*

硫酸水銀の存在下に過剰の酢酸ビニルとカルボン酸とを反応させて、テトラヒドロピラン-2-カルボン酸、2-メチルテトラヒドロピラン-2-カルボン酸、テトラヒドロピラン-2-プロピオン酸およびテトラヒドロピラン-4-カルボン酸のビニルエステルを合成した。

これらの新しいモノマーは、過酸化ベンゾイルを開始剤として、70°C で塊状重合を行なった。得られたポリマーの $[\eta]$ は 0.04~0.25 の範囲にあった。

ポリ-(テトラヒドロピラン-2-カルボン酸ビニル)を水酸化カリウムのメタノール溶液でケン化して得られるポリビニルアルコールの $[\eta]_{\text{水}}^{25^\circ}$ は 0.1 であった。Flory-Leutner の粘度式から計算した重合度は 75 であった。

1 緒 言

Adelmann¹⁾は、カルボン酸と酢酸ビニルとのビニル交換反応で、また Nesmeyanov ら²⁾はビスアセトアルデヒド水銀と酸塩化物を反応させて、それぞれ対応するビニルエステルを得ている。

† 本研究を「ジヒドロピラン誘導体に関する研究(第6報)」とする。

著者らは前者の方法に従い、テトラヒドロピランのカルボン酸誘導体と酢酸ビニルとの反応を行なったところ、比較的良好な収率で対応するビニルエステル(I~IV)が得られた。

* Fumio TAMURA, Kaku UEHARA, Yusuke ITO, Niro MURATA 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町。

1) R. L. Adelman, *J. Org. Chem.* 14, 1057 (1949).

これらはいずれも新しいビニルモノマーであり、塊状重合させてテトラヒドロピラン環を側鎖にもつポリマーを合成した。とくに、Iからのポリマーについてはケン化を行ない、ポリビニルアルコールを得た。

なおIIIのカルボン酸の合成法として Colonge ら³⁾は、ピリジン溶媒中でペリジンを触媒としてアクロレイン2量体とマロン酸との Knoevenagel 反応を行なっているが、生成物が不安定で分離の操作に難があるので、著者らは、アクロレイン2量体と、マロン酸ジエチルとの Knoevenagel 反応を行なった。

2 実験結果および考察

2-1 アクロレイン2量体と、マロン酸ジエチルとの Knoevenagel 反応によるテトラヒドロピラン-2-プロピオン酸の合成

アクロレイン2量体とマロン酸の Knoevenagel 反応生成物を塩酸処理後 pH 5 にすると V が結晶となって析出するが、冷所に保存されなければならぬほど不安定であると報告されている³⁾。

したがって、マロン酸の代りにマロン酸ジエチルを用いペリジンを触媒として反応を行ない、生成する水をベンゼンと共沸させて除去することによって粗収率 56% で VI が得られた。さらに VI を水素添加、加水分解後、脱炭酸して目的のテトラヒドロピラン-2-プロピオン酸 (VII) を得た。なお VI の水素添加後、赤外吸収スペクトルから不飽和結合のないことを確認した。その結果を図 1 に示す。

2-2 その他のカルボン酸の合成

テトラヒドロピラン-2-カルボン酸 (VIII) はアクロレイン2量体を酸化銀で酸化する工程を経て合成した。

2-メチルテトラヒドロピラン-2-カルボン酸 (IX) はアクロレインとメタクリル酸メチルとのジエン反応により得られる2-カルボ

図 1 XVI の赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図 2 I の赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図 3 II の赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

メトキシ-2-メチル-2,3-ジヒドロピランを水素添加したのち、加水分解して合成した。

テトラヒドロピラン-4-カルボン酸 (X) は β, β' -ジクロルジエチルエーテルとマロン酸ジエチルとから合成した。

2-3 ビニル交換反応

上に述べた方法で合成したカルボン酸を過剰の酢酸ビニル中に溶解し、重合防止剤として少量の酢酸銅 (II)、触媒として硫酸水銀 (II) および濃硫酸数滴を加えたのち、かきまぜながら室温放置または加熱しながら 2~7 日間反応させたところ、収率 50~65% で対応するビニルエステルが得られた。

2) A. N. Nesmeyanov, et al., *Zhur. Obschchei Khim. (USSR)* 29, 2817 (1959).

3) J. Colonge, P. Jeltsch, *Bull. Soc. Chim. (France)* 1963, 1288.

濃硫酸を加えずに室温でかきまぜると、低収率でビニルエステルが得られた (20~40%)。

各ビニルエステルの赤外吸収スペクトルを図2~5に示す。9.35~9.5 μ に C-O-C の吸収, 5.7 μ および 6.0 μ 付近にビニルエステルのカルボニル基およびビニル基の吸収が見られ, カルボキシル基の -OH の吸収が見られないことからこれらは I~IV の構造であると考えられる。

2.4 塊状重合

重合前に蒸留して精製したモノマーを過酸化ベンゾイルを開始剤として, 窒素ガス置換した封管中で $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に加熱して重合させた。表1に示すように, 各モノマーについて重合率および極限粘度にかなりの差異が認められるが, これはそれぞれのモノマーの純度にも影響されていると考えられ, モノマーの構造上の差異にのみよるとは考えられない。

ポリマーはいずれも白色粉末状で, 88°C から 136°C の範囲でほぼ熔融する。各ポリマーの赤外吸収スペクトルを, 図6~9に示す。ビニル基による吸収が消失し, C-O-C の吸収が保持されていることから, ビラン環の開環はおこっていないと考えられる。

2.5 ポリマーのケン化

ケン化浴としてベンゼン-メタノール-水酸化カリウム系を用い, I から得られたポリマー ($[\eta]_{\text{アセトン}}^{30} = 0.06$) のケン化を行なった。このようにして得られたポリビニルアルコールの赤外吸収スペクトルはエステル基の吸収をわずかに示したので, さらに 5 mol% 水酸化カリウム水溶液で再ケン化を行なった。再ケン化ポリビニルアルコールの赤外吸収スペクトルは, エステル基の吸収を示さないことから, 完全にケン化されたものと考えられる。図10にその赤外吸収スペクトルを示す。

このようにして得られたポリビニルアルコールは白色粉末で, $[\eta]_{\text{水}}^{25}$ は 0.1 であった。ポリビニルアルコールの粘度分子量の式から重合度は 75 であった。

重合速度が遅く, 生成したポリマーが低重合度であるのはモノマーの構造によるものか, 不純物の影響によるものかは明らかではない。

なお高分子量のポリマーを得る目的で, さらに上記モノマーの乳化重合を詳細に検討中である。

3 実験

3.1 モノマーの合成

3.1.1 テトラヒドロピラン-2-カルボン酸ビニル (I)

アクロレイン 2 量体 20 g (0.17 mol) を沸騰ベンゼンに懸濁した酸化銀 50 g (0.22 mol) に徐々に滴下したのち, 3 時間還流した。生成物をろ過し, ベンゼンで洗浄した。これを 100 ml の沸騰ベンゼンに懸濁させ, ヨウ化エチル 30 g (0.19 mol) を徐々に滴下したのち, 3 時間還流した。固相をろ別し, ベンゼンで十分に洗浄したのち, 母液および洗浄液を減圧蒸留すると, bp $89 \sim 90^\circ\text{C}/14 \text{ mmHg}$ の留分 (XI) が 16 g (60%) 得られた。 η_D^{20}

図4 IIIの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図5 IVの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図6 Iのポリマーの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図7 IIのポリマーの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

表1 テトラヒドロピランカルボン酸ビニルの塊状重合

モノマーの種類	モノマー量 (g)	B. P. O. 量 (g)	重合温度 ($^\circ\text{C}$)	重合時間 (hr)	ポリマー収量 (g)	重合率 (%)	$[\eta]^{30^\circ}$
I	10.000	0.0776	70 ± 0.2	57	5.650	56.5	0.06 ^a
II	21.436	0.0616	"	7	14.447	67.4	0.20 ^a
III	2.064	0.0099	"	20	0.834	40.4	0.25 ^b
IV	3.687	0.187	"	10	2.200	59.6	0.04 ^b

a: アセトン溶液 b: テトラヒドロフラン溶液

1.4560(文献値⁴⁾ bp 84~84.2°C/10 mmHg n_D^{20} 1.4555)。

XI 14 g を、ラネーニッケル 1 g を触媒として 100°C で水素添加したところ、bp 86~87°C/9 mmHg の留分 (XI) 13 g (92%) が得られた。 n_D^{24} 1.4430 (文献値⁴⁾ bp 89.8~89.4°C/10~9 mmHg, n_D^{20} 1.4439)。

XII 25 g (0.16 mol) と 30% 水酸化ナトリウム水溶液 100 g (0.75 mol) をかきまぜながら均一な溶液になるまで加熱した。水浴で冷却しながら 30% 硫酸でメチルレッド酸性とし、減圧で水を留去し、残留物をエーテル抽出したところ、bp 112~115°C/7 mmHg の粘稠な留分 (VII) 18.7 g (91%) が得られた。 $n_D^{25.5}$ 1.4646 (文献値⁴⁾ bp 110.5°C/5 mmHg, n_D^{20} 1.4665)。

VIII 15 g (0.12 mol) を酢酸ビニル 60 g (0.69 mol) に加え、硫酸水銀 (II) 0.6 g および酢酸銅 (II) 0.2 g を投入し、かきまぜながら濃硫酸数滴を加えた。そのうちときどきかきまぜながら、室温で7日間反応させた。反応生成物を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち減圧蒸留したところ、bp 83~84.2°C/10 mmHg の留分 (I) が 9.6 g (53%) 得られた。 n_D^{25} 1.4558, d_4^{25} 1.0607。

分析値 C 61.54%, H 7.91%

$C_8H_{12}O_3$ としての計算値 C 61.52%, H 7.74%

3・1・2 2-メチルテトラヒドロピラン-2-カルボン酸ビニル (II) アクロレインとメタクリル酸メチルとのジエン反応により得られる 2-メチル-2,3-ジヒドロピラン-2-カルボン酸メチル⁵⁾ 20 g を、ラネーニッケル 2 g を触媒として 100°C で水素添加を行なったところ、bp 78~81°C/17 mmHg の留分 (XIII) が 17.5 g (87%) 得られた。 n_D^{25} 1.4407。

XIII 17 g (0.11 mol) と 30% 水酸化ナトリウム水溶液 100 g (0.75 mol) をかきまぜながら水浴上で均一な溶液となるまで加熱した。冷却しながら 30% 硫酸で酸性にすると、カルボン酸が分離する。これをエーテル抽出し、さらに水層を濃縮したのち、エーテル抽出を2回行ない、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧蒸留すると、bp 110~113°C/6 mmHg の粘稠な留分 (K) が 14.5 g (94%) 得られた。 n_D^{25} 1.4594, d_4^{25} 1.1126, mp 54°C。

分析値 C 58.05%, H 8.51%

$C_7H_{12}O_3$ としての計算値 C 58.32%, H 8.35%

K 27 g (0.19 mol), 酢酸ビニル 83 g (0.97 mol), 硫酸水銀 (II) 1.0 g および酢酸銅 (II) に、かきまぜながら濃硫酸数滴を加えた。そのうち時々かきまぜを行ない、室温で7日間反応させた。生成物を水洗、乾燥後、減圧蒸留すると、57.5~59.5°C/5 mmHg の留分 (II) 20.3 g (63%) が得られた。 n_D^{25} 1.4521, d_4^{25} 1.0333。

分析値 C 64.31%, H 8.52%

$C_9H_{14}O_3$ としての計算値 C 63.51%, H 8.29%

図 8 III のポリマーの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図 9 IV のポリマーの赤外吸収スペクトル (クロロホルム溶液)

図 10 ポリビニルアルコールの赤外吸収スペクトル (KBr)

A: 1 回ケン化ポリマー B: 再ケン化ポリマー

3・1・3 テトラヒドロピラン-2-プロピオン酸ビニル (III) ビペリジン 2 ml とマロン酸ジエチル 36 g にかきまぜながら、マロン酸ジエチル 30 g を溶かしたアクロレイン 2 量体 44 g (0.39 mol) を徐々に滴下したところ発熱反応した。容器内の温度が 50°C に保たれるように滴下速度を調節し、滴下終了後さらに1時間かきまぜた。次にベンゼン 100 ml を加え、生成する水をベンゼンと共に沸させて系外に除きつつ5時間還流させた。フラスコ内容物を減圧蒸留すると、bp 100°C/10 mmHg~170°C/15 mmHg の粗生成物 (V) 56.5 g (56%) が得られた。精留すると bp 140~142°C/2 mmHg, $n_D^{21.5}$ 1.4790。

V 63 g をエタノール 20 ml に溶かし、ラネーニッケル 5 g を触媒とし、オートクレーブ中で 120°C で水素添加したところ、bp 143~145°C/4 mmHg の留分 (XIV) が 52 g (81%) 得られた。 n_D^{25} 1.4553, d_4^{25} 1.0678。

XIV 35 g (0.14 mol) と 2N-塩酸 410 ml をかきまぜながら、油浴上で均一な溶液になるまで還流した。水を留去したのちエーテル抽出を行ない、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧蒸留したところ脱炭酸されて、bp 143~144°C/9 mmHg の留分

4) R. R. Whestone, S. A. Ballard, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5280 (1951).

5) C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5267 (1951).

(VII) が 18.5 g (86.4%) 得られた。 $n_D^{20.5}$ 1.4582 (文献値⁹⁾ bp 157~158°C/19 mmHg, n_D^{25} 1.463, d_4^{25} 1.084。

VII 18.5 g (0.12 mol), 酢酸ビニル 65 g (0.76 mol), 硫酸水銀 (II) 1.0 g および酢酸銅 0.2 g にかきまぜながら濃硫酸数滴を加えた。8 時間酢酸ビニルの沸点に加熱してのち、室温で 2 日間反応させた。生成物を水洗、乾燥後、減圧蒸留すると、bp 87~89°C/3 mmHg の留分 (III) が 13 g (60%) 得られた。 $n_D^{21.5}$ 1.4569, $d_4^{21.5}$ 1.0134。

分 析 値 C 65.05%, H 8.78%

$C_{10}H_{16}O_3$ としての計算値 C 65.22%, H 8.69%

3・1・4 テトラヒドロピラン-4-カルボン酸ビニル (IV) 金属ナトリウム 6.9 g を 100 ml のエタノールに完全に溶解し、マロン酸ジエチル 96 g (0.6 mol) および β, β' -ジクロルジエチルエーテル 42.8 g (0.3 mol) を加え油浴上でかきまぜながら 5 時間還流させた。生成する塩化ナトリウムをろ別し、ロ液を減圧蒸留すると、bp 136~138°C/19 mmHg の留分 (XV) 37 g (53%) が得られた (文献値⁶⁾ bp 134~135°C/12 mmHg)。

XV 37 g (0.21 mol) を 2 N-塩酸 430 ml で加水分解後、水を留去し、エーテル抽出を行ない、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧蒸留すると bp 144~146°C/11 mmHg の留分 (X) 20 g (95%) が得られた。X は室温に放置すると固化した。

X 10 g (0.08 mol), 酢酸ビニル 40 g (0.47 mol), 硫酸水銀 0.3 g および酢酸銅 0.1 g にかきまぜながら濃硫酸数滴を加えた。油浴上で 8 時間還流させ、24 時間室温で放置後、生成物を水洗、乾燥後減圧蒸留すると bp 69.5~71.0°C/4 mmHg の留分 (N) が 6.9 g (57%) 得られた。 $n_D^{21.5}$ 1.4490, $d_4^{21.5}$ 1.0585。

分 析 値 C 60.53%, H 7.83%

$C_9H_{12}O_3$ としての計算値 C 61.52%, H 7.74%

3・2 重合方法

6) C. S. Gibson, J. D. A. Johnson, *J. Chem. Soc.* 2523 (1930).

封管中に所定量のモノマーおよび開始剤を入れ、減圧下に空気を除き窒素導入し、この操作をくり返し、十分に窒素置換を行なったのち溶封した。重合は $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽中に静置して行なった。重合終了後、内容物をアセトンに溶かし、大量の石油エーテル中にかきまぜながら滴下した。アセトン-石油エーテルによる再沈殿を 2 回くり返し、沈殿を石油エーテルでよく洗浄したのち減圧下に乾燥した。

3・3 ポリマーのケン化

ポリ-(テトラヒドロピラン-2-カルボン酸ビニル) 4.53 g をメタノール 11 ml を含むベンゼン 180 ml に溶解し、氷浴で 5°C に冷却し、これに水酸化カリウムの 2% メタノール溶液 54 ml をかきまぜながら徐々に滴下した。3 時間かきまぜたのち、室温で 1 時間はげしくかきまぜた。析出したポリマーをろ過し、ソックスレー抽出器でメタノール洗浄を 8 時間行なったところ、ポリマーが 0.883 g (69%) 得られた。

ついで得られたポリビニルアルコールを水溶液で、アルカリ量 5 mol%, 50°C , 5 時間の条件で再ケン化し、水-メタノールで再沈殿の後、ソックスレー抽出器によるメタノール洗浄を 8 時間行なって再ケン化ポリビニルアルコールを得た。

3・4 粘度測定

ポリビニルエステルおよびポリビニルアルコールの粘度をそれぞれアセトン、テトラヒドロフランおよび水を溶媒として $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ および $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ でオストワルド型粘度計を用いて測定し、極限粘度数を求めた。

ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、次の Flory-Leutner⁷⁾ の粘度式から求めた。

$$\log M = 4.865 + 1.32 \log [\eta]$$

7) P. J. Flory, F. S. Leutner, *J. Polymer. Sci.* 3, 880 (1948).