〔農化 第 40 卷, 第 11 号, p. 429~430, 1966〕

アリルベンゼンの無水塩化アルミニウム 存在下における重合反応

丹羽栄二*, 青木博夫, 田中 博, 故田村悌一
(名古屋大学農学部)

昭和 41 年 2 月 14 日 受理

Polymerization of Allylbenzene in the Presence of Aluminum Chloride (Note)

By Eiji NIWA, Hiroo AOKI, Hiroshi TANAKA and the late Teiichi TAMURA
Faculty of Agriculture, Nagoya University

Allylbenzene polymerized in the presence of aluminum chloride in nitrobenzene at 0°C. From reaction mixture two dimers [(I), b. p. 112~3°C/0.01 mmHg, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 260, 270 m μ (log ϵ 2.9, 2.8); (II), b. p. 148°C/0.01 mmHg, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 256, 270 m μ (log ϵ 3.2, 2.9)] and a trimer [(III), b. p. 182°C/0.1 mmHg, $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 258 m μ (log ϵ 3.8)] were isolated by fractional distillation. Zinc dust distillation of (I) and (II) gave 1-phenylnaphthalene and 2-phenylnaphthalene, respectively. By this fact along with NMR-[(I), $\tau=9.1$ (3 H, triplet, $J=6.8$ c.p.s.), $\tau=6.0$ (1 H, triplet, $J=6.7$ c.p.s.); (II), $\tau=9.0$ (3 H, triplet, $J=6.8$ c.p.s.)] and mass-[(I), m/e 28, 29, 207, 208, 236; (II), m/e 29, 207, 236)] evidences, (I) was assumed to be 1-ethyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and (II) to be 1-ethyl-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene.
(Received February 14, 1966)

1. 緒 言

1957 年 J. C. Abrahamse ら⁽¹⁾は, アリルベンゼンをケイタングステン酸または無水塩化アルミニウム触媒下で重合させ, それぞれ 3 ないし 4 量体と考えられる物質を得, それらの水素添加物について各種の物理定数を測定したが, その化学構造については詳しく述べていない。

筆者らは, 無水塩化アルミニウムを触媒としてニトロベンゼン溶液でこの重合反応を試み, 反応生成物を検討したところ, その大部分は高度の減圧下でも蒸溜されず高分子量の重合体と考えられるものであったが, ごく少量の物質は蒸溜される比較的低分子量のものであった。この蒸溜で得られる物質は, まず元素分析および分子量測定等からアリルベンゼンの低重合体であり, その 3 種の存在が認められたので, これらの物質が高重合反応の

中間段階の生成物であるならば巨大分子への生長過程の解明に役立つであろうと考え, つづいて化学構造を検討した。結果的には高重合反応の中間生成物というよりは別の二量体および三量体であったが概要を報告する。

2. 実験および結果

2-1. アリルベンゼンの重合

無水塩化アルミニウム 36 g (0.27 M) をニトロベンゼン 50 ml に懸濁させ -10° に冷却し, アリルベンゼン 32 g (0.27 M) をニトロベンゼン 30 ml に溶解した液を攪拌しつつ滴下する。この際反応温度は 0° を越えないように注意する (滴下時間約 30 分)。

滴下終了後, さらに 30 分間攪拌を続け内容物を氷水 200 ml に投ずる。ニトロベンゼン層を水蒸気蒸溜に付し溶媒および未反応のアリルベンゼンを除去し残渣を酢酸エチル 100 ml に転溶する。10% 塩酸で 3 回洗滌し, 無水硫酸ナトリウムで脱水する。溶媒を溜去した後, 高

* 現在: 三重県立大学水産学部

第 1 表 アリルベンゼン重合体の諸性質

	沸 点 (°C/×10 ⁻³ mmHg)	収量 (g)	元素分析値		分 子 量		紫外線吸収スペクトル $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ m μ (log ϵ)
			C %	H %	ラスト法 (カンファー)	質量 分析	
Fr. I	112~3/10	3.0	91.60	8.67	231	236	260(2.9), 270(2.8)
II	148/10	0.8	91.75	8.27	243	236	256(3.2), 270(2.9)
III	182~4/100	0.8	91.58	8.26	353	354	258(3.8)
アリルベンゼン (計算値)			91.47	8.53	118		

真空中で蒸溜し 3 個の揮発性成分を得た。なお蒸溜残渣として約 25g の茶褐色粘稠性液体が得られたが、この物質はさらに重合の進んだものと考えられる。

また 3 個の蒸溜物をそれぞれさらに精溜した結果、第 1 表に示す粘稠な蛍光性液体 (Fr. I, II, III) を得た。

第 1 表に示した分子量より Fr. I, II はアリルベンゼンの 2 量体であり、Fr. III は 3 量体であることは明らかである。

2-2. 重合体の吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルでは I, II, III ともに 690, 740 cm^{-1} に強い吸収を持ち、ベンゼン核の mono-置換体の存在を示し、1,380, 2,900 cm^{-1} の吸収はメチル基の存在を示唆する。なお Fr. III は 3,020 cm^{-1} に鋭いピークを持ち 2 重結合の ν_{CH} と考えられる (いずれも liq. film として測定)。紫外線吸収スペクトルで Fr. I, II の 270 m μ の吸収は鋭く、キシレンまたは 1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンの吸収に類似する。

2-3. 重合体の亜鉛末乾溜

各 Fr. を常法により亜鉛末乾溜を行ない、それぞれの溜分をアルミナカラムで精製した結果、Fr. I より 1-フェニルナフタリン [m. p. 45°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ 230 m μ (log ϵ 4.8), 288 m μ (log ϵ 3.9)]; 文献値 [m. p. 45°⁽²⁾; $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}}$ 227 m μ (log ϵ 4.8), 288 m μ (log ϵ 4.0)³⁾], Fr. II より 2-フェニルナフタリン (m. p. 102°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ 250 m μ (log ϵ 4.8), 290 m μ (log ϵ 4.0)]; 文献値 [m. p. 104°⁽²⁾; $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}}$ 250 m μ (log ϵ 4.7), 288 m μ (4.0)⁽³⁾] が得られた。なお Fr. III からは構造不明の液体が微量得られた。

亜鉛末乾溜の結果より、Fr. I には 1-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン、Fr. II には 2-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンの存在が推定される。

2-4. 核磁気共鳴吸収および質量分析

四塩化炭素溶液 (60 mc, T. M. S. 内部標準) で Fr. I

は δ 9.1 (いずれも τ 値, 3 H, triplet, $J=6.8$ c. p. s.), 6.0 (1 H, triplet, $J=6.7$), Fr. II は 9.0 (3 H, triplet, $J=6.8$) を示し、いずれの Fr. にも各々 1 個のエチル基の存在が推定される。また特に Fr. I には 2 個のフェニル基に挟まれたメチン水素が 1 個存在し、これに水素原子 2 個が隣接していることが明らかである。

以上の実験結果から Fr. I は、1-エチル-4-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンであり、Fr. II は、1-エチル-2-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンであると考えられる。

また質量分析により得られたスペクトル (Fr. I, m/e 28, 29, 207, 208, 236; Fr. II, m/e 29, 207, 236) は、推定構造式 (第 1 図) によってよく理解される。

第 1 図 Fr. I, II の推定構造式
(数値は質量分析のフラグメントピーク)

終りに有益な御助言をいただいた名古屋大学農学部加藤夏樹氏および元素分析を担当された浜地三恵子嬢、中根紀代子嬢に深謝します。

なおこの報告の要は、昭和 38 年 5 月、日本農芸化学会中部支部第 34 回例会において発表した。

- (1) J. C. Abrahamse et al.: *Brennstoff-Chem.*, **38**, 187 (1957).
- (2) I. Heilbron et al.: "Dictionary of Organic Compounds", Oxford Univ. Press (1953).
- (3) A. F. Robert et al.: "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds", John Wiley & Sons, New York (1951).