異節環状ビニル化合物の合成と重合

竹 本 喜 一*

Synthesis and Polymerisation of Heterocyclic Vinyl Compounds.

Kiichi TAKEMOTO

I. はじめに

異節環をふくむビニル化合物はすでに古くから非常に多くのものが知られており、その合成に関しては最近にも Колесников のくわしい成書があるが¹⁾、重合については少数のものを除けば、まだごく定性的な検討しか加えられていないものが多い。ここではまず異節環状ビニル化合物の合成を総括的に紹介したのち、いままでに行なわれた重合や共重合の結果を各論的にのべ、値の得られているものについて、単量体反応性比と Q, e 値を表にまとめた。

II. 合 成

異節環状ビニル化合物の合成には、置換スチレンと類似の方法が適用できる。最終段階について分類すればつぎのようになる。

1. α -オキシエチル誘導体の脱水

いま異節環を Cy であらわすと、

で示される合成法である。触媒には主として Al_2O_3 が用いられ、他に KHSO_4 , P_2O_5 , H_2SO_4 などあげられる。一般に高温、減圧下で行なわれるが、この方法で合成されるものの例をあげるとつぎのようである（カッコ内の数字は収率，% を示す。以下の節も同様）。

2-ビニルフラン (20²⁾)、2-ビニルベンゾフラン (80³⁾, 58⁴⁾)、2-ビニルジベンゾフラン (70⁵⁾, 63⁶⁾)、2-ビニルチオフェン⁵⁾ (74⁷⁾)、3-ビニルチオフェン (55~60⁸⁾)、2-ビニル-5-クロルチオフェン (72⁹⁾)、2-ビニル-5-ブロムチオフェン (34⁷⁾)、2-ビニル-2,5-ジクロルチオフェン (64⁷⁾)、2-ビニル-3,4,5-トリクロルチオフェン (70⁷⁾)、2-ビニルベンゾチオフェン⁸⁾ (50⁹⁾)、2-ビニルセレンフェン (76~80¹⁰⁾)、3-ビニルピリジン¹¹⁾ (37¹²⁾, 6.5¹³⁾)、

3-ビニル-5-ブロムピリジン (67¹⁴⁾)、3-ビニルピペラジン (11.6¹⁵⁾)、2-ビニルフェノキサチン (79⁹⁾)

2. β -オキシエチル誘導体の脱水

による。この場合、触媒には主としてカセイカリが用いられるが、前節で示したものも用いられる。高温、減圧下で行なわれる。この方法で合成される例はつぎのようである。

2-ビニルピロール (42¹⁶⁾)、N-ビニルカルバゾール (92¹⁶⁾)、2-ビニルチオフェン^{8,17)} (53¹⁸⁾, 80¹⁸⁾)、2-ビニル-4-メチルチオフェン (95¹⁸⁾)、2-ビニル-5-*t*-ブチルチオフェン (94¹⁸⁾)、2-ビニルイミダゾール (11.9¹⁹⁾)、2-ビニル-1-メチルイミダゾール (75¹⁹⁾)、2-ビニルピリジン^{20,24)}, 81²¹⁾)、4-ビニルピリジン (56¹²⁾)、2-ビニル-5-エチルピリジン (63~71²²⁾)、2-ビニル-4,6-ジメチルピリジン (89²³⁾, 78¹²⁾)、2-ビニルキノリン (49¹⁴⁾, 57²¹⁾)、2-ビニルペリジン²⁴⁾、2-ビニル-1-メチルペリジン^{24~26)}、2-ビニル-1-エチルペリジン²⁷⁾、4-ビニルピリミジン (23.4²⁸⁾)、ビニルピラジン (80²⁹⁾)、2-N,N-ジメチルアミノ-4-ビニルピリミジン (46.7²⁸⁾)。

3. ハロゲン化エチル誘導体の脱ハロゲン化水素

による。カセイカリ、アルコラート、ピリジン、ナトリウムアミド、トリメチルアミンなどの存在下で行なわれる。例は、N-ビニルピロリドン (48~56³⁰⁾)、N-ビニルカルバゾール³¹⁾、N-ビニル-1,2,3,4-テトラヒドロカルバゾール³¹⁾、2-ビニルチオフェン (50³²⁾)、2-ビニル-5-クロルチオフェン (47³²⁾)、2-ビニル-5-ブロムチオフェン (21.8³²⁾)、3-ビニルピリジン (38¹³⁾, 18~20¹¹⁾, 41~43³³⁾)、4-ビニルピリジン (85³⁴⁾)、3-ビニル-4-メチルピリジン塩酸塩 (50³⁵⁾)、4-ビニルキノリン³⁶⁾、2-ビニルピペラジン (20³⁷⁾)、4-ビニルペリジン (35³⁷⁾)、1-

* 大阪市立大学工学部応用化学科(大阪市北区南扇町)

および 2-ビニルテトラゾール (20.1⁴⁸)。

4. アシルオキシエチル誘導体の熱分解

ふつう Al_2O_3 などを触媒として 400~600°C で行なわれる。N-ビニルスクシンイミド (85~90³⁷)、N-ビニルフタルイミド³⁸ (85~90³⁷)、N-ビニルカルバゾール (23³⁹)、2-ビニルチアゾール (59⁴⁰)、2-ビニル-4-メチルチアゾール (72⁴⁰)、2-ビニル-4-フェニルチアゾール⁴⁰、2-ビニル-4,5-ジメチルチアゾール (38⁴⁰)、N-ビニルナフタルイミド (20³⁷)、N-ビニルオキサゾリドン (71¹¹²)。

5. 異節環状化合物とアセチレンとの反応 窒素を含む異節環状化合物で、窒素に活性の水素原子をもつものはアセチレンと反応して N-ビニル化合物を与える。

カセイカリなどを触媒として高温、高圧下で行なわれるのが普通である。

N-ビニルカルバゾール⁴¹、N-ビニルピロリドン (33~60⁴²)、N-ビニルフタルイミド (83⁴³)、N-ビニルペリドン (5~50⁴⁴)、N-ビニルアクリドン (95⁴⁵)、N-ビニルカプロラクタム (71⁴⁶、79.8⁴⁷、9~70⁴⁴)、N-ビニル-5-アルキル-2-オキサゾリドン¹¹³。

6. その他の合成方法 置換アクリル酸の脱炭酸、

も、たとえば 2-ビニルフラン (80³²)、2-ニトロ-5-ビニルフラン (12.5³³) や 4-ビニルイミダゾール¹⁰¹ の合成に行なわれた。その他、3-エチルピリジンからの 3-ビニルピリジン合成のようにエチル誘導体の脱水素法⁵⁴、ブタジエンとホルムアルデヒドからの 4-ビニル-1,3-ジオキサン合成⁵³や硫酸ビグアニドからのビニルtriaジン誘導体合成⁵⁶のように直鎖化合物の環化法、塩化ビニルと 2-チエニルマグネシウムブロミド とからの 塩化コバルト存在下における 2-ビニルチオフェン合成⁵⁷ のようにグリニヤ反応による法、ビニルピペリジンとギ酸およびホルムアルデヒド との反応による N-メチル-2-ビニルピペリジン合成⁵⁸、置換オキシ- またはブロムプロピオン酸からの 2-ビニルピリジン合成⁵⁹、β-N-ジメチルアミノエチル誘導体の分解による合成⁶⁰ など数多い合成方法が行なわれている。

III. 重 合

1. 5員環化合物

A. 窒素を含む化合物

ビニルピロール

2-ビニルピロールの重合は IG によって開拓された。

(1)

N-ビニルピロール (1) はクロルベンゼンなど、ハロゲンを含む芳香族系の溶媒中で重合が検討されている⁵⁰。軟化点の高い高重合体の記載がある¹⁵⁹。

ビニルピロリドン

N-ビニルピロリドン (2) は過酸化水素を開始剤とし塊状、または水溶液で容易に重合して種々の分子量の重合体を与える⁵¹。たとえば、II の 30% 水溶液に 0.05~0.2% の過酸化水素と、その半量のアンモニア、またはアミン類を活性剤として存在させ

窒素下、80°C で大きい発熱を伴って重合する。溶液重合の特徴は、添加するアミン量の多いほど重合速度、および生成重合体の分子量が高いこと、系の pH の大なるほど重合の禁止時間は小さいこと、温度とともに重合速度は急増するが、分子量はほとんど影響をうけないこと、などであった。

重合はその他のペルオキシドやアゾ系の開始剤によっても進行する。また陽極で生成する遊離ラジカルによる電解重合が酢酸カリをふくむメタノール溶液で行なわれ、橋かけ体と考えられる不溶性の重合体が得られている⁶¹。

N-ビニルピロリドンは VAc と共重合して接着剤、被覆剤、潤滑油の添加剤となり⁶²、また GMA と共重合して土壌改良剤、繊維用撈水剤となるほか⁶³、スチレン、VC、MMA とともに Azo によって共重合する⁶⁴。またデキストランへのグラフト重合がこころみられたが、デキストラン自体は連鎖移動剤としては非常に弱く、むしろデキストラン・ポリビニルピロリドン・ブロック共重合体が生成した。高エネルギー線や紫外線照射ではグラフト化は起こるが、固定されるビニルピロリドン量は限られ、枝は非常に短い⁶⁵。誘導体としては、N-(β-オキシエチル)ピロリドンのアクリレート、メタクリレートの重合が検討されている。

重合体については記載や特許も多く、第二次大戦中ドイツで代用血漿として Periston の名で用いられ、以後各国から注目された。フランスのものは Subtosan といわれる。これは分子量の一定した低粘度体であるが、他に染色助剤、ビールその他の飲料添加剤などにも用途がある。やや吸湿性で水のほかアルコール、クロロホルム、塩化メチレンに可溶、ベンゼン、ヘキサン、四塩化炭素には不溶である。

N-ビニルスクシンイミド

BPO によるけんだく重合 (10 min, 85°C) で透明な、

(3) VAc, MA などと共重合して高軟化点のものを与える。種々のビニル化合物との共重合でもとめられた Q, e 値から, N-ビニルスクシンイミドでは, ビニル基から N をととして 2 個のカルボニル基へ共役系が長くのびていることが示された⁶⁷⁾。

重合体は酸やアルカリの存在下で加水分解するとポリビニルアミンが得られる⁶⁸⁾。このものはさらにモノクロル酢酸ナトリウムでカルボキシメチル化すると高分子電解質を与える⁶⁹⁾。

また VAc との共重合体を加水分解して得られる含窒素ポリビニルアルコールはビニロンの染色性改良, 写真用乳剤の保護コロイド, 織物用のノリとして特色がある。

N-ビニルフルイミド

同じく BPO などのペルオキシドで重合して高重合体を与える。けんだく重合によるものは軟化点 180°C, MMA, 塩化ビニリデンなどに少量共重合させて軟化点を上げることができる。とくに VAc との共重合体はビニロンの染色性向上に役立つ⁷⁰⁾。被覆剤としての用途もある⁷¹⁾。

重合体の種々の条件による加水分解がここみられた⁷⁰⁾。また, 重合体をヒドラジン・ヒドラート処理し, さらに水および酸で処理するとポリビニルアセトアミドの組成に近い生成物を得られ, 写真用エマルジョンの保護コロイドとなる⁷¹⁾。

ビニルカルバゾール

N-ビニルカルバゾール (5) は, N-ビニルアミン類の中でも重合しやすく, 塊状や BPO その他無機塩の存在での乳化, けんだく重合で高重合体を与える。重合は不純物の影響をうけやすくアンモニア, モ

ルホリンその他有機塩基の存在下では抑制される⁷²⁾。

イオン重合の例としては (5) をトリクロルエチレンに溶かし密閉系, -15°C, 25 mm 圧でかきまぜながら, $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ の 1% 溶液を数滴加えて 60 min 重合させると軟化点 210°C の重合体を得られる。またブチルリチウムと四塩化チタンの系による重合では, 30°C リグロイン中で行なわれた結果, 触媒活性は $1.5 < \text{Mi} : \text{Ti} < 3$ の場合が最大なこと, 得られる重合体は 80~90% の立体特異性をもつこと, カルバジル基が立体的に大きいにもかかわらず重合速度は他のビニル系単量の場合とほぼ同じであること, などが示された⁷³⁾。ニトロメタン, ニトロエタンの存在下でのカチオン重合ではそれらの触媒活性, 添加物の影響や重合機構が検討されている⁷⁵⁾。

重合体は比重約 1.2, 一般に軟化点が高い。熱水やうすい酸, アルカリには安定だがクロロホルム, トルエン, 塩化メチレン, THF などには溶ける。アルコール, 四塩化炭素には不溶である。誘電的性質にすぐれ, 特殊フィルム, 絶縁膜や, 紙, 金属表面への被覆, 代用雲母などとなるが高価であることと, もろいことは欠点である。

共重合の研究も盛である。スチレンとの塊状共重合は, スチレン 20% の場合, すぐれた強じん性をもつものが得られている⁷⁶⁾。クロム酸ナトリウムを触媒としてアルカリ性けんだく重合したものは Luvican の名で知られている。フルオルスチレンとも共重合され電気的性質のよいものが得られる⁷⁷⁾。Azo やペルオキシド, KPS などを用いエチレンとの高圧共重合ではフィルム強度や, 伸びの高いものが得られる⁷⁸⁾。VAc との共重合はペルオキシド系の開始剤では進行するが, ブチルリチウムと四塩化チタン系では起こらない⁷⁴⁾。

(5) はイオン化照射で MA, MMA および AN とも共重合する。共重合体はすべて無色透明で軟化点も高く, 耐衝撃性, 耐薬品性も良好である⁷⁹⁾。VC との重合はベンゼン中, Azo を開始剤として 50°C で行なわれている。(5) を 10~30% 含む共重合体は軟化点 110~115°C で, 同じ条件下で合成した PVC の 80~85°C に比べかなり高い⁸⁰⁾。塩化ビニリデンとの共重合もしらべられた⁸¹⁾。

スチレン, ブタジエンとの共重合体はナイロンとゴムの接着剤に用いられ得る⁸²⁾。メチルスチレン, エチルスチレンと共重合させたものはジクミルや *ジ-*t**-ブチルペルオキシドで加硫できる⁸³⁾。

(5) はまた, 開始剤なしで四塩化炭素中で単独熱重合する。この重合は, (5)・ CCl_4 コンプレックスから生成した遊離ラジカルが開始に当たるとされたが⁸⁶⁾, のちに

MMA との共重合で $N=7.22\%$ の共重合体が得られてイオン重合の場合⁸⁵⁾に一致すること、また硫酸触媒下では MMA の存在下でも (5) の単独重合体が生成することなどがみとめられて、開始反応は四塩化炭素の C 上への親核的攻撃によるとするイオン説が出された⁸⁴⁾。そのほか、ポリプロピレンをペルオキシド化し、これに (5) をグラフト重合させて繊維の染色性改良が行なわれている⁸⁷⁾。

ビニルインドール

(6)

N-ビニルインドール (6) は 0.01% の $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ベンゼン溶液の存在下、 25°C 以下で硬い、澄明な着色体に重合する^{1a)}。あまりくわしい研究はみあたらない。

B. 酸素を含む化合物

ビニルフラン

(7)

2-ビニルフラン (7) は BPO などの存在下で塊状または溶液重合できる。高重合体は軟化点 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 、ベンゼン、四塩化炭素、酢酸エチルに溶け、アルコール、石油エーテルには不溶である。BPO の存在下、 100°C に加熱すると粘稠液、または赤色の樹脂状重合体を与える。このもののフィルムは空気や酸素にふれて硬化し、不溶化するのでラッカーやワニス用となる。単独重合、およびスチレンなどの共重合に過硫酸塩による乳化重合が用いられた⁸⁹⁾。

(7) は他にブタジエンとも乳化共重合してゴム状生成物を与えるが、このものは酸素の存在下で容易に橋かけを起こす⁴⁹⁾。ブタジエン・ビニルフランゴム (75:25) はベンゼンに不溶でモジュラスの高い、伸度の低い橋かけ体を与える。またクロロブレンとも、過ホウ酸ナトリウム存在下、 50°C で乳化共重合する⁹⁰⁾。 175°C 以下、BPO によって乾性油、半乾性油とも共重合する⁹¹⁾。その他 AN、メタクリロニトリル、塩化ビニリデンなども乳化共重合を行なう⁹²⁾。

ビニルフラン誘導体

(8)

(9)

(10)

を与える。ブタジエン、スチレン、N-ビニルカルバゾールなどと乳化共重合も行なう⁴⁾。

2-ビニルベンゾフラン (8) はベンゼン中、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ で定量的に重合して軟化点 $285\sim 290^\circ\text{C}$ の重合体

2-ビニルジベンゾフラン (9) は加熱やラジカルおよび Friedel-Crafts 型触媒の存在下で重合する。このものの塊状、および溶液重合が (7)、3-ビニル-2,5-ジフェニルフラン (10) と比較された。(10) のようにフラン核の 2,5-位に 2 個のフェニル基を導入すると重合度、および重合体の軟化点は増加する。重合速度の大きさはつぎの順に得られた⁸⁸⁾。

(9) > (10) >> (7)

(9) の重合体はポリビニルカルバゾール程もろくないので高軟化点と収縮性の小さいこと、などから代用雲母とされた⁹³⁾。戦時中は Lactrofilm の名でそのフィルムが知られた。(10) の重合体は軟化点 $175\sim 182^\circ\text{C}$ 。

(11)

つぎにニトロ誘導体として 2-ビニル-5-ニトロフラン (12)

(12) トロフラン (11)

は KPS によって高重合体となり、透明な、もろいフィルムに成型できる⁹³⁾。また、1-(3-フリル)-2-ニトロエチレン (12) の重合体は非晶性、カッ色の粉末で不溶性であり、軟化点は 400°C 、熱安定性がよい⁹³⁾。

(13)

(14)

2-ビニロキシシフラン (13) および

テトラヒドロ-2-(ビニロキシシメチル)フラン (14) の重合も記された。(13) はビニルエーテル類と共重合する⁹⁴⁾。ブタジエンと共重合して弾性体を与える⁹⁵⁾。イオウ加硫すると非常に強じんで、弾性もよく耐油性も大となる。しかも (13) の多い程よいといわれる。(14) についても亜麻仁油からのビニルエーテルとの共重合や、得られたフィルムの性質がのべられている⁹⁶⁾。

また、2-イソプロペニルフラン (15) は加熱によって単独重合して透明な硬い生成物を与える。無水マレイン酸と共重合する⁹⁸⁾。

C. イオウを含む化合物

ビニルチオフェン

(16)

2-ビニルチオフェン (16) は重合性に富み、貯蔵のさい空気に触れていると重合するといわれる。加熱すれば重合して熱時紡糸もできる。重合体は屈曲性に富み、やわらかい。

(16) はブタジエン、無水マレイン酸などと共重合する。ブタジエンとの共重合体は SBR ゴムに似ている。ブタジエン:(16)=75:25 の混合比で、(16) はスチレンよりおそい速度でブタジエンと共重合し、(16) 単位は単

量体混合系中の濃度とほぼ比例する速度で共重合体中に導入されていく⁴⁹⁾。

ビニルチオフェン誘導体

ビニル-2,5-ジクロルチオフェン(19), はいずれも BPO で高重合する。スチレン, MMA, VAc, 無水マレイン酸と共重合も行ない, とくにブタジエンと乳化共重合するとゴム弾性体が得られる⁷⁾。また, 2-ビニル-4-メチルチオフェン(20),

2-ビニル-5-*t*-ブチルチオフェン (21) は室温で重合, BPO や加熱下では速かに重合して淡黄ないしだいだい色の透明な重合体を与える¹⁸⁾。2-ビニルジベンゾチオフェン (22) は加熱や種々の開始剤で重合し硬い, 電気的性質のよいものが合成され, 成型できる。スチレン, N-ビニルカルバゾール, VAc, アセナフチレンなどと共重合して軟化点 220°C 以上のものも得られる⁹⁾。

つぎに 2-イソプロペニルチオフェン(23)は BPO を用いて高圧下 (6,000 atm), または有機金属触媒系などにより高収率で重合する。とくに塩化メチレン中, 四塩化チタンを触媒とする場合は非

結晶と結晶状の中間の構造をもつ, 規則的な重合体を得られた。分子量は 470~1,140⁹⁹⁾。スチレン, ブタジエン, AN, MMA などと共重合を行なう。ビニル基

かわりにイソプロペニル基をもつ (17~19) は単独重合しないがブタジエン, スチレンなどと共重合する⁷⁾。

D. 2個の窒素を含む化合物

ビニルイミダゾール

また, (27) は AN との共重合で繊維形成能をもち, 抗張力と染色性のよい高分子となる¹⁰²⁾。重合体は Ag, Cu などとコンプレックスをつくり, そのスペクトルなどがもとめられた¹⁰³⁾。ジビニルベンゼンの存在下, BPO によって 80°C で橋かけ重合したものから, アニオン交換樹脂がつくられている¹⁰⁴⁾。

ビニルイミダゾール誘導体

溶液, けんたく重合が 40~140°C で行なわれた。スチレン, AN と共重合する¹⁰⁵⁾。

ビニルピラゾリン

重合する¹⁰⁶⁾。

ビニルピラゾール

ビニルエチレン尿素

〔付記〕 ビニレン型のものでメチレンヒダトイン(37)

のポリアミノ酸を与えることは興味がある¹⁰⁹⁾。

E. 窒素と酸素をふくむ化合物

ビニルベンゾオキサゾール

ビニルオキサゾールの重合については記載がみあたらない。ビニルベンゾオキサゾール(38)はオアミノフェノールと AN とから合成され、スチレン、MMA、無水マレイン酸との共重合ですぐれた、硬い高分子が得られる⁹⁸⁾。

ビニルイソオキサゾリンおよび

ビニルイソオキサゾール

AzO を用いるラジカル重合で R'=H のものは単独重合するが、R'=C₆H₅ は重合しなかった。しかしいずれもアクリル酸と容易に共重合して高分子電解質を与える。R'=H の重合体は溶解性に乏しいが、これは(34)の会合型が重合体間にも存在するためと考えられた。また、R'=H のものとビニルイソシアナートとの付加体(35)も容易に重合する。この場合は側鎖にビニル基を残すので、あと AN のグラフト重合が可能である¹⁰⁷⁾。

3-フェニ
ル-5-ビニ
ル-2-イソ
オキサゾリ

ン(39, R=C₆H₅)と3-カルベトキシ-5-ビニル-2-イソオキサゾリン(39, R=COOC₂H₅)が、相当するニトリルオキシドとブタジエンとから 1,3-dipolar addition で合成された。両者とも単独重合しないがスチレン、AN とごくわずかに共重合する。しかし 3-ビニル-5-フェニルイソオキサゾール(40)はラジカルまたはカチオン触媒で容易に単独重合する¹¹⁰⁾。

ビニルオキサゾリドン

N-ビニルオキサゾリドン(41)

はラジカル型触媒を用いて塊状、溶液、けんだく、などの方法で容易に重合する。たとえば水の存在下、AzO では 65°C, 24 hr で重合体は 100% に達する。しかしペルオキシドでは重合は非常におそい。重合体は水に不溶(ただし分子量 10 万以下のものは可溶性¹¹¹⁾)で、300°C で分解する。ただし高重合体も種々の酸やホルマリン水溶液に溶けるので橋かけはしていないと考えられている。A30 によるスチレン、VAc, MMA などとの共重合や^{64, 113)}、重合体の酸加水分解も行なわれた¹¹²⁾。

ビニルオキサゾリドン誘導体

N-ビニル-5-アルキル-2-オキサゾリドン(42)は Dow Chem. で研究され、Develerx 130, DVOM の商品名がある。

重合体は AN 重合体の染色性の改良に用いられる¹¹⁴⁾。VAc との共重合体は有機化合物を吸着する^{1d)}。また、(43)で R=CH₃ のものは mp 224°C, ジクロルメタン, エタノール・ベンゼン混液に溶ける。R=C₂H₅ は mp 173°C, ジクロルエタン, アセ

トンなどに溶ける^{1d)}。

F. 窒素とイオウを含む化合物

ビニルチアゾール

2-ビニルチアゾール(44)は KPS によってスチレン、ブタジエンと共重合する¹¹⁵⁾。また誘導体では、2-ビニル-4-メチルチアゾールは単独重合のほか、スチレン、ブタジエンと共重合を、2-ビニル-4-フェニルチアゾール、2-ビニル-4,5-ジメチルチアゾール、2-ビニルベンゾチアゾールはブタ

ジエンと共重合を行なう^{116,117)}。

ビニルメルカプトベンゾチアゾール

このものは AzO によって低分子量体に重合するが、ペルオキシドは重合をおこさない。スチレン、AN、MA と共重合する。濃塩酸には侵されてゴム状となる。その他、ニトロ化、酸化などの高分子反応や、S から N への置換基の転位などが知られ、単量体と重合体とで比較されている¹¹⁸⁾。AN との重合体はジメチルアセトアミドに溶け、染色性を向上する¹¹⁹⁾。

G. 多くのヘテロ原子を含む化合物

ビニルテトラゾール

ここで R=H, R=NH₂ のものは溶液および乳化重合で不溶不融性の重合体しか与えない。これは重合体の連鎖間の強い分子間吸引力によるものと考えられた。ただし連鎖移動剤の存在下では可溶性の重合体を与える¹²⁰⁾。

1-および 2-アシルテトラゾールは単独重合しないが、スチレン、NMA と共重合を行なう。

2. 6員環化合物

A. 窒素を含む化合物

ビニルピリジン

このものは紫外線やペルオキシドの存在、または乳化重合で容易に高重合体を与える。ラジカル重合で得た重合体は軟化点 173°C、メタノール、ベンゼン、クロロホルム、DMF、塩酸に可溶、水、脂肪酸炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンに不溶である¹⁴⁾。またアニオン重合では紡糸できるものが得られ、他に写真用ハロゲン化銀のエマルジョン¹²¹⁾やハレーション防止層¹²²⁾に適するなどの用途も示されている。

ポリピリジニウムハライドおよび他の第4塩は酸性染料の媒染剤、表面活性剤、殺菌剤、殺虫剤などに向く^{123,124)}。また AN との共重合体からの繊維は、ふつうの酸性染料で染色でき¹²⁵⁾、種々の性質も検討されている¹²⁶⁾。ブタジエン (48) ゴム (70:30) は SBR ゴムに似ているが、水に膨潤性であり、とくに (48) が 50% 以上のものは水溶性となる。抗張力、伸びなどがよい。スチレン・ブタジエン (48) の三元共重合体も耐屈曲性、耐老化性のよいゴムとなる^{12,127)}。

最近ではスチレンとの共重合が THF 中、Na-ナフタリンコンプレックスを開始剤とし -75°C で行なわれた¹²⁸⁾。スルホンフタレイン化合物やジアリールアミンは重合禁止剤としてはたらく¹²⁸⁾。また、メチルラジカル付加の相対的速度定数が 65°C でもとめられ、(48) の共重合性が考察されている¹³⁰⁾。その他、アクリル酸エステルとの共重合体が潤滑油となるほか¹³¹⁾、MMA との共重合系アセトン溶液の中へ VC・AN 共重合体をとかりて紡糸すると光安定性のものに改良されるなど¹³²⁾、共重合の仕事は盛である。

3-ビニルピリジンも重合しやすく、室温に放置しても徐々に重合する。くわしい報告はみあたらない。

CH=CH₂ 4-ビニルピリジン (49) は AzO による溶液、または乳化重合で非晶性の、アルコール可溶、エーテルやベンゼンに不溶の重合体¹³³⁾が得られる。また他の方法で軟化点 190~200°C の、塩酸に可溶、クロロホルム、DMF などに不溶性の重合体も得られた¹⁴⁾。

(49) の重合体はニトロメタン中でハロゲン化アルキ

ルを付加して水溶性のアルキル・ピリジニウムハライドを与え、高分子電解質となる¹³⁴⁾。このものの水溶液は高粘度であるが臭化カリなどの塩を添加すると粘度は非常に減少する。この反応はさらにプロピレンカーボネート中で詳しく調べられ、25~75°C の範囲で、反応は初期において3次の Menschtkin 反応に従うこと、反応は重合体の分子量に無関係であること、が示された¹³⁵⁾。ポリビニルアルコールへの (49) の Co⁶⁰ による放射線グラフト重合も行なわれている¹³⁶⁾。

ビニルピリジン誘導体

ビニルピリジンの核に1または2個のメチルやエチル基をもつものはペルオキシドの存在下で、加熱により容易に重合や共重合を行なう。

$$v = k[L]^n[I]^{0.5}$$

と得られている。 n の値は1.5($I = \text{AzO}$), 1.3($I = \text{BPO}$)であった¹³⁷⁾。このものはスチレン, AN, MMAとも共重合する¹³⁸⁾。とくにANの場合, 塊状, けんだく, 乳化, および酸性下での共重合が詳しく調べられている¹³⁹⁾。またけんだく重合のさいにエチレングリコール・ジメタクリラートを存在させると橋かけ重合体を与えるが, このものは高い吸着能をもつアニオン交換樹脂となる¹⁴⁰⁾。(50), $R = \text{C}_2\text{H}_5$ のものも加熱により容易に重合し, やはりANと共重合して染色性を改良する。重合の禁止剤にはピクリン酸やトリニトロベンゼンがあげられている¹⁴¹⁾。

5-ビニル-2-メチルピリジンは mp 200~235°C, アルコール, 酢酸, ジオキサン, クロロホルムに可溶である。機械的, 電気的性質はポリスチレンに似ているがピリジン核のため吸水性である¹⁴²⁾。このものとブタジエンとからのゴムもよく研究されている¹⁴³⁾。

誘導体としては他に2-ビニルピリジン-N-オキシド(51, $R = \text{H}$)と5-エチル-2-ビニルピリジン-N-オキシド(51, $R = \text{C}_2\text{H}_5$)が合成され, 60°C, AzO による共重合の検討があるほか¹⁴⁴⁾, 種々のN-ビニルピリジニウム塩, たとえば(52)の共重合も詳しく調べられている¹⁴⁵⁾。

3-イソプロペニルピリジン(53), 5-ブロム(またはクロル)-3-イソプロペニルピリジンはBPOと加熱しても単独重合しないが, スチレン, ブタジエン, MMAとは共重合を行なう¹⁴⁾。

4-ビニルピリジン・ブチルスルホベタイン(54)も室温, KPSで重合して高分子電解質を与える¹⁴⁶⁾。

ビニルキノリン

2-ビニルキノリン(55), および6-クロル-2-ビニルキノリンは単独重合するが, 相当する2-イソプロペニルキノリンはBPOや乳化系で重合しない¹⁴⁾。4-ビニルキノリン(56)はエーテル溶液で重合し, 不溶性の重合体を与える。

減圧下で放置すると(56)はカッ色化して粘稠となり, ついに固状の重合体につつま。

ビニルピペリジン

種々の誘導体が合成されているが, 重合の例はきわめて少ない。1-メチル-2-ビニルピペリジン(67)は蒸留の

(57)

(58)

(59)

(60)

ジメチルアミノ-4-ビニルピリミジン(60, $X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$)も同様の条件で重合する。重合体は水に不溶で, 紫外線の下で青のケイ光を発する。アニオン重合はしない。スチレンなどと共重合を行なう²⁸⁾。

B. 窒素と酸素を含む化合物

(61)

あまり目ぼしいものはない。N-ビニルジグリコリルイミド(61)は1%のBPOと90°Cに10 min加熱すると重合する。繊維に紡糸でき, 水で膨潤する。そのほか, 過酸化アセチルや過酸化水素によっても重合し, 約100°Cで硬化する¹⁴⁸⁾。

また, ジアリルモルホリンがジアリルピペリジンなどとともに第4塩にみちびかれた。これらは t -BHPで重合して水に不溶性の重合体となる。これはさらにKOHでのイオン交換反応でヒドロキシドとなり, つよい塩基性のイオン交換樹脂を与える¹⁴⁹⁾。

C. 酸素とイオウを含む化合物

ビニルフェノキサチン

(62)

2-ビニルフェノキサチン(62)は加熱または BF_3 などイオン触媒や, BPO, t -BHP, KPS

さい, または長時間放置すると重合して(57)特有の臭を失う, と記された¹⁴⁷⁾。

変わった方法では, 2- および 4-ビニルピペリジン重合体がそれぞれのビニルピリジン重合体の水素添加で得られている。反応は220~250°C, 水素圧3500 psi, パラジウム触媒が用いられた。生成体はクロロホルム, DMF, ピリジン, 水・アセトン混液などに溶ける¹³³⁾。

ビニルピペリドン

N-ビニルピペリドン(58)はGMAと共重合して軟化点187.5°Cの共重合体を与える。土壌改良剤, せんい用撈水剤となる⁶³⁾。

ビニルピラジン

2-ビニルピラジン(59)は t -BHPと加熱すると硬い, カッ色の水溶性重合体を与えるが, BPOでは固状の重合体を与えない²³⁾。

ビニルピリミジン

4-ビニルピリミジン(60, $X = \text{H}$)はトルエン中, AzO を開始剤として重合するが, 重合体の分子量は低い²⁸⁾。2-N, N-ジメチルアミノ-4-ビニルピリミジン(60, $X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$)も同様の条件で重合する。重合体は水に不溶で, 紫外線の下で青のケイ光を発する。アニオン重合はしない。スチレンなどと共重合を行なう²⁸⁾。

表1 r_1, r_2 値1. N-ビニルピロリドン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.045 ± 0.05	15.7 ± 0.5	50	Azo	(64)
MMA	0.005 ± 0.05	4.7 ± 0.5	50	"	(64)
VAc	3.30 ± 0.15	0.205 ± 0.015	50	"	(64)
VCl	0.38	0.53	50	"	(64)

2. N-ビニルスクシンイミド (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.09	7.0	60	BPO	(67)
St	0.07	10.5	60	"	(168)
VAc	6.05 ± 1.95	0.185 ± 0.077	60	"	(67)
VAc	6.1	0.14	60	"	(168)
AN	0.16	0.54	60	"	(67)
MA	0.4	1.2	60	"	(67)
BVE	15	0	60	"	(67)
MMA	0.064	9.5	60	"	(168)
VCl ₂	0.32	1.44	60	"	(168)

3. N-メチルシトラコン酸イミド (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
AN	0.684 ± 0.015	0.527 ± 0.16	70	BPO	(170)
VN	0.256 ± 0.033	0.187 ± 0.01	70	"	(170)
St	0.24 ± 0.08	0.135 ± 0.065	70	"	(170)
MMA	0.15 ± 0.07	3.24 ± 0.5	70	"	(170)

4. N-ビニルカルバゾール (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.012 ± 0.002	5.5 ± 0.8	70	BPO	(85)
St	0.035	5.7	75	Azo	(81)
St	0.012	5.5	70	BPO	(85)
MMA	0.20 ± 0.03	2 ± 0.3	70	"	(85)
MMA	0.040	2.0	75	Azo	(81)
MA	0.050	0.50	75	"	(81)
VCl ₂	3.7	0.020	75	"	(81)
VAc	2.800	0.126	65	BPO	(160)
DCSt	0.016	8.0			(161)
AC	∞	0			(161)
DCP	∞	0			(161)
VCl	4.77 ± 0.39	0.17 ± 0.02	50	Azo	(80)
VF	4.220	0.196	100	BPO	(160)
VPP	1.680	0.076	100	"	(160)
VB	1.280	0.059	100	"	(160)

5. 2-ビニルチオフェン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	3.10 ± 0.45	0.35 ± 0.025	60	BPO	(162)

6. N-ビニル-2-オキサゾリドン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
VAc	1.50	0.60	75	Azo	(113)
VAc	1.90 ± 0.10	0.52 ± 0.08	50	"	(64)
VCl ₂	0.08	1.35	75	"	(113)
MMA	0.03	6.00	75	"	(113)
MMA	0.035 ± 0.015	9.6 ± 0.2	50	"	(64)
St	0.05 ± 0.05	30.0 ± 0.5	50	"	(64)
DMA	0.015 ± 0.05	12.8 ± 0.5	50	"	(64)
VCl	0.35 ± 0.02	0.84 ± 0.02	50	"	(64)

7. 2-ビニルメルカプトベンゾチアゾール (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
MA	1.0	0.1		Azo	(118)

8. 3-フェニル-5-ビニル-2-イソオキサゾリン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	~ 0	~ 12	60	Azo	(110)

9. 3-カルベトキシ-5-ビニル-2-イソオキサゾリン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	~ 0	~ 31	60	Azo	(110)

10. 3-ビニル-5-フェニル-イソオキサゾール (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.72 $\pm$	0.48 ± 0.04	60	Azo	(110)

11. 2-ビニルビリジン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	1.14 ± 0.08	0.55 ± 0.025	60	BPO	(162)
St	1.27	0.50	25	r 線	(163)
St	1.81	0.55	50	Azo	(164)
MMA	0.86 ± 0.06	0.395 ± 0.025	60	BPO	(162)
MMA	0.70	0.33	70	BPO	(165)
MMA	0.84	0.20	25	r 線	(163)
VAc	30 ± 4.5	0.00	70	熱	(165)
VAc	10	0.3	—	BPO	(166)
MA	0.4	1.2	60	BPO	(67)

12. 4-ビニルビリジン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.52 ± 0.06	0.62 ± 0.02	80	BPO	(167)

13. 5-ビニル-2-メチルビリジン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.91 ± 0.02	0.812 ± 0.005	60	塊状	(138)
St	0.88	1.19	60	BPOAzo	(137)
MMA	0.61 ± 0.08	0.46 ± 0.02	60	塊状	(138)
MA	0.88 ± 0.10	0.172 ± 0.007	60	"	(138)
AN	0.27 ± 0.04	0.116 ± 0.003	60	"	(138)
AN	1.10 ± 0.20	0.10 ± 0.05	40	塊状, 乳化, けんたく	(139)
AN	3.5 ± 0.5	0.05 ± 0.05	40	酸性	(139)

14. 2-ビニルキノリン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	2.69	0.49	50	Azo	(164)

15. 2-ビニルビリジン-N-オキシド (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	2.1 ± 0.6	0.11 ± 0.01	60	Azo	(169)
MMA	3.9 ± 0.8	0.13 ± 0.03	60	"	(169)

16. 5-エチル-2-ビニルビリジン-N-オキシド (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	2.6 ± 0.3	0.10 ± 0.01	60	Azo	(169)
MMA	4.7 ± 0.6	0.12 ± 0.02	60	"	(169)

17. 2,4-ジメトキシ-6-(β -イタコニルヒドラジノ)-s-トリアジン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
AN	0.7 ± 0.5	0.22 ± 0.02	60	BPO	(157)

18. 2,4-ジメチル-6-ビニル-s-トリアジン (M_1)

M_2	r_1	r_2	°C	備考	文献
St	0.92	0.12	60	Azo	(151)
MMA	1.75	0.37	60	"	(151)

(注) St=スチレン, VN=ビニルナフタリン, DCSt=2,5-ジクロル
スチレン, DCP=1,2-ジクロルプロペン-2, DMA=メタクリル
酸デシル, BVE=ブチルビニルエーテル, VF=ギ酸ビニル,
VPP=プロピオン酸ビニル, VB=酪酸ビニル,

などで容易に重合する。たとえば、(62) を 1 部、ベンゼン 5 部とともに 0.05 部の $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ と処理すると発熱して数分で重合は終る。重合体は成型できるが室温ではもろく、 200°C で軟化する。 130°C で塊状重合したものは硬く、もろく透明である。スチレン、ブタジエン、アセナフチレンなどとペルオキシドの存在下で共重合されている^{9,150)}。

D. 3 個の窒素を含む化合物

ビニルトリアジン

基本型の s-ビニルトリアジン (63, $\text{R}, \text{R}'=\text{H}$) の重合は記載がない。 $\text{R}, \text{R}'=\text{CH}_3$ のものは容易にラジカル重合して高重合体となる。重合体は水溶性で、また脂肪族炭化水素を除くすべての有機溶媒に可溶である¹⁵¹⁾。 $\text{R}, \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ は加熱、触媒、放射線によって重合し、たとえば 1% の BPO では 100°C 、10 min で高重合体となる¹⁵²⁾。 $\text{R}, \text{R}'=\text{NH}_2$ は硫酸ビグアニドから合成され、水溶液は窒素下、ペルオキシ硫酸カリウム存在下、 90°C で重合する。重合体はうすい鉍酸を除き、すべての溶媒に不溶である。分子量は 10 万~20 万¹⁵³⁾。 $\text{R}=\text{NH}_2$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$ のものは重合があまりのべられていないが、重合体は熱鉍酸にも溶けない橋かけ体であろう^{153,154)}。

一方、誘導体のイソプロペニルトリアジン (64, $\text{R}, \text{R}'=\text{H}$) は単独重合を行なうが重合体は DMF やクロロホルムにしかとけない。軟化点はビニルトリアジン類よりずっと高いが、それは水素結合によるものと考えられた¹⁵¹⁾。 $\text{R}, \text{R}'=\text{NH}_2$ のものも合成されている¹⁵⁵⁾。アリル誘導体ではトリアリルシアヌレート ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$) が合成され、ベンゼン中、BPO で重合するさいの動力学的研究がある¹⁵⁶⁾。

また、(65) の、イタコニルヒドラジノトリアジン誘導体も合成され、AN との共重合が試みられている。共重合体はメチレンブルーで容易に染色し、AN 重合体の染色性の改良法となる。¹⁵⁷⁾

3. 7 員環化合物

ビニルカプロラクタム

N-ビニルカプロラクタム

(66) の重合性は N-ビニルピロリドンと同様である。 Na_2SO_3

の存在下で重合して軟化点 180°C の水、アルコールに可溶の重合体を与える¹⁵⁸⁾。

(66) の重合体で分子量が 1 万~50 万のものが合成されたが、このものは 30°C 以下で水に溶け、高温では逆に不溶である。このために橋かけすることなく、高温でラクタム型のエマルジョンをつくり得る。このものは写真用のハロゲン化銀用エマルジョンに適している¹⁵⁸⁾。

表 2 Q, e 値

	Q	e	第 2 モノマー	文 献
2-ビニルピリジン	1.07	-0.1	St	66)
"	1.09	-0.6	MMA	66)
"	0.15	-0.3	BVE	67), 171)
"	0.10	-0.12	St	67), 171)
"	0.12	-0.3	VAc	67), 171)
"	0.21	-0.25	MA	67), 171)
"	0.12	-0.37	AN	67), 171)
"	0.13	-0.23	St	168)
2-ビニルチオフェン	3.0	-0.8		66)
N-ビニルピロリドン	0.11	-1.64		168)
N-ビニルカルバゾール	0.30	-1.2		81)
5-ビニル-2-メチルピリジン	0.38	-0.2		138)
"	~1.05	-0.8		138)
N-メチル-シトラコン酸イミド	0.8	1.0		170)
N-ビニル-2-オキサゾリドン	0.0	-0.8		113)

V. おわりに

以上で異節環状ビニル化合物の合成と重合についての総説をとじるが、範囲の広いため見落した文献も多い点があろうと気がかりである。なお、合成だけが行なわれていて未だ重合の記載のない化合物については、ここでは紹介を省略したが、成書¹⁾にたくさん出ているから参照していただければ幸である。

〔追記〕 この総説の中でつぎの略号を使った。BPO=過酸化ベンゾイル, Azo=アジビスイソブチロニトリル, CHP=クメンヒドロペルオキシド, t-BHP=t-ブチルヒドロペルオキシド, KPS=過硫酸カリ (以上、開始剤), AN=アクニロニトリル, MMA=メタクリル酸メ

チル, MA=アクリル酸メチル, VC=塩化ビニル, VAc=酢酸ビニル, GMA=メタクリル酸グリシジル (以上, 単量体), THF=テトラヒドロフラン, DMF=ジメチルホルムアミド (以上, 溶媒)。なお文献中, * 印は Колесников の成書より引用した。

(昭和38年9月9日受理)

文 献

- 1) Г. С. Колесников, “Синтез Винильных Производных Ароматических и Гетероциклических Соединении”, (1960) Москва; 他に若干の記載は, a) C.E. Schildknecht, “*Vinyl and Related Polymers*” 162, 650 (1952) Wiley ; b) 結城, “大有機化学” 22 212 (1958); 萩原, *ibid.*, 22 455 (1958) 朝倉書店, c) 大津, 竹本, “ビニル重合実験法” 46 (1960) 共立出版; d) 高分子データ集, 高分子 11 11月号 (1962) など
- 2) D.T. Mowry, M. Renoll, M.F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1105 (1946)
- 3) И.В. Андреева, М.М. Котон, Ж. общ. хим. **27** 671 (1957)*
- 4) E.D. Elliot, *J. Chem. Soc.* **73** 754 (1951)
- 5) R. Kuhn, O. Dann, *Ann.* **547** 293 (1941)
- 6) C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim.* **1955** 424
- 7) G.B. Bachman, L.V. Heissey, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2378 (1948)
- 8) И.В. Андреева, М.М. Котон, Ж. общ. хим. **27** 997 (1957)*
- 9) R.G. Flowers, L.W. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3102 (1949)
- 10) Ю.К. Юрев, Н.Н. Мезенцова, В.Е. Васильский, Ж. общ. хим. **28** 3262 (1958)*
- 11) H.A. Iddles, E.H. Lang, D.C. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1945 (1937)
- 12) R.L. Frank, C.E. Adams, J.R. Blegen, P.V. Smith, A.E. Juve, C.H. Schroeder, M.M. Goff, *Ind. Eng. Chem.* **40** 879 (1948)
- 13) W.E. Doering, R.A.N. Weil, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2461 (1947)
- 14) G.B. Bachman, D.D. Micucci, *ibid.* **70** 2381 (1948)
- 15) W. Herz, C.F. Courtney, *ibid.* **76** 576 (1954)
- 16) 大槻, 岡野, 竹田, 工化 **49** 169 (1946)
- 17) J.F. Scully, E.V. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 6329 (1953)
- 18) J.W. Schick, H.D. Hartough, *ibid.* **70** 1646 (1948)
- 19) J.K. Lawson, *ibid.* **75** 3398 (1953)
- 20) А.А. Петров, В. Людвиг, Ж. общ. хим. **25** 739 (1955)*
- 21) М.М. Петов, О.К. Сурнина, *ibid.* **27** 2974 (1957)*
- 22) R.L. Frank, J.R. Blegen, R.J. Dearborn, R.L. Meyers, F.E. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1368 (1946)
- 23) F. Melichar, *Chem. Ber.* **88** 1208 (1955)
- 24) A. Ladenberg, *Ann.* **301** 117 (1898)
- 25) A. Ladenberg, *Chem. Ber.* **26** 1060 (1893)
- 26) M. Heidrich, *ibid.* **34** 1889 (1901)
- 27) H.L. Cohen, L.M. Minsk, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1759 (1957)
- 28) C.G. Overberger, J.C. Kogon, *ibid.* **76** 1879 (1954)
- 29) L.J. Kitchen, E.S. Hanson, *ibid.* **73** 1838 (1951)
- 30) B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz, *ibid.* **74** 4959 (1952)
- 31) G.R. Clemo, W.H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **125** 1804 (1924)
- 32) W.S. Emerson, T.M. Patrick, *J. Org. Chem.* **13** 729 (1948)
- 33) 丸岡, 去来山, 伏崎, 高分子化学 **18** 751 (1961)
- 34) J. Meisenheimer, W. Schneider, *Ann.* **420** 190 (1920)
- 35) J.R. Stevens, R.H. Beutel, E. Chamerlin, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 1093 (1942)
- 36) J. Meisenheimer, O. Finn, W. Schneider, *Ann.* **420** 219 (1920)
- 37) А.Ф. Николаев, С.Н. Ушаков, Изв. АН СССР, ОХН **1957** 1235*
- 38) D.D. Reynolds, W.O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 911 (1947)
- 39) R.G. Flowers, H.F. Miller, L.W. Flowers, *ibid.* **70** 3019 (1948)
- 40) D.L. Schoene, *ibid.* **73** 1970 (1951)
- 41) 松井, 川化 **45** 1192 (1942)
- 42) S.D. Ross, M. Markarian, H.H. Young, M. Nazzewski, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1133 (1950)
- 43) 秋吉, 松田, 村田, 工化 **56** 440 (1953)
- 44) М.Ф. Шостаковский, Ф.П. Сидельковская, М.Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, **1957** 1457*
- 45) Б.И. Михантьев, В.А. Скидров, Ж. общ. хим. **26** 784 (1956)*
- 46) М.Ф. Шостаковский, Н.А. Медзыховская, М.Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, **1952** 682*
- 47) М.Ф. Шостаковский, Ф.П. Сидельковская, М.Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, **1952** 690*
- 48) W.G. Finnegan, R.A. Henry, *J. Org. Chem.* **24** 1565 (1958)
- 49) R.L. Frank C.E. Adams, J.R. Blegen, P.V. Smith, A.E. Juve, C.H. Schroeder, M.M. Goff, *Ind. Eng. Chem.* **40** 420 (1948)
- 50) W. Frendenberg, *USP* 2,546,924; *C.A.* **45** 5451 (1951)
- 51) J.W. Copenhaver, M.H. Bigelow, “*Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry*” p. 67 (1949) など

- 52) L. Galimberti, *Bull. sci. facolta chim. ind. Bologna* **1940** 351 *C.A.* **37** 3410 (1943)
- 53) R.H. Wiley, N.R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5198 (1950)
- 54) D.H. White, J.M. Folz, *USP* 2,962,498; *C.A.* **55** 10478 (1961)
- 55) E. Hanschke, *Ber.* **88** 1043 (1955)
- 56) C.G. Overberger, F.W. Michelotti, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 988 (1958)
- 57) R.W. Strassburg, R.A. Gregg, C. Walling, *ibid.* **69** 2141 (1947)
- 58) H.L. Cohen, L.M. Minsk, *ibid.* **79** 1759 (1957)
- 59) A. Einhoru, *Ann.* **265** 208 (1891)
- 60) V. Boekelheide, A.L. Sieg, *J. Org. Chem.*, **19** 587 (1954)
- 61) B.L. Funt, F.D. Williams, *Polymer Letters* **1** 181 (1963)
- 62) R.R. Morner, R.I. Longley, *USP* 2,667,473; *C.A.* **48** 6164 (1954)
- 63) Idem, *USP* 2,676,949; *C.A.* **48** 9002 (1954)
- 64) J.F. Bork, L.E. Coleman, *J. Polymer Sci.* **43** 413 (1960)
- 65) K.P. Shen, F.R. Eirich, *ibid.* **53** 81 (1961)
- 66) 井本, 竹本ら, 大有機化学 別巻 **2** 712 (1963) 朝倉書店
- 67) 古川, 鶴田, 福谷, 山本, 志賀, *工化* **60** 353, 1085 (1957)
- 68) W.E. Hanford, H.B. Stevenson, *USP* 2,365,340; *C.A.* **39** 4627 (1945)
- 69) С.С. Скороходов, А.А. Баншейдт, Высокомо-
мол. Соед. **2** 1405 (1960)
- 70) 秋吉, 柳, 松田, *工化* **59** 658 (1956)
- 71) D.D. Reynolds, W.O. Kenyon, *BP* 618,175; *C.A.* **43** 5635 (1949)
- 72) W.E. Hanford, H.B. Stevenson, *USP* 2,276,840; *C.A.* **36** 4637 (1942)
- 73) W. Freudenberg, *USP* 2,414,407 (1947) 文献
1a) より引用
- 74) O. Solomon, M. Dimonie, K. Ambroz, M
Tomesku, *Mez. Simp. po, Makromol. Khim.
Doklady* **1960** 131; *C.A.* **55** 6015 (1961); Idem,
J. Polymer Sci. **52** 205 (1961)
- 75) O. Solomon, M. Tomesku, *Makromol. Chem.*
56 1 (1962)
- 76) A. von Hippel, L.G. Wesson, *Ind. Eng. Chem.*
38 1121 (1946)
- 77) L.A. Brooks, M. Nazzewski, *USP* 2,406,319;
C.A. **41** 315 (1947)
- 78) G.D. Buckley, L. Seed, *BP* 706,412; *C.A.* **48**
12462 (1954)
- 79) C. Wippler, *FP* 1,198,188; *C.A.* **55** 6049 (1961)
- 80) 井本, 清水, 高分子化学 **18** 747 (1961)
- 81) R. Hart, *Makromol. Chem.* **47** 143 (1961)
- 82) E. Cantzler, W. Daniel, R. Gehm, F. Hoelscher,
F. Rieder, C. Schuster, *BP* 843,377; *C.A.* **55**
4029 (1961)
- 83) W.A. McRae, *USP* 2,950,503; *C.A.* **55** 1084
(1961)
- 84) J.W. Breitenbach, C. Srna, *P. Polymer Sci.* **B1**
263 (1963)
- 85) T. Alfrey, S.L. Kapur, *ibid.* **4** 215 (1949)
- 86) A. Chapiro, G. Hardy, *J. Chim. Phys.* **59** 993
(1962); 84) より引用
- 87) Montecatini, *BP* 850,471; *C.A.* **55** 9894 (1961)
- 88) Н.А. Адлова, М.М. Котон, Высокомол
Соед., **2** 408 (1960)
- 89) W. Bock, *USP* 2,442,283; *C.A.* **42** 6165 (1948)
- 90) A.M. Clifford, *USP* 2,483,182; 文献 1a) より
引用
- 91) C.J. Mighton, *USP* 2,401,769; *C.A.* **40** 4898
(1946)
- 92) A.M. Clifford, *USP* 2,444,807; *C.A.* **42** 7106
(1948); *USP* 2,478,860; *C.A.* **43** 9532 (1949)
- 93) A.V. Topchiev, V.P. Alaniya, *J. Polymer Sci.*
A1 599 (1963)
- 94) R.E. Keller, A.G. Rychkova, E.K. Prudnichenko,
Ж. прикл. хим. **33** 2801 (1960); *C.A.* **55** 11909
(1961)
- 95) V.O. Reikhsfel'd, T'ien Tsin Ta Hsueh Pao
No. 4-5 (1957); *C.A.* **56** 7477 (1962)
- 96) W.J. De Jarlais, H.M. Teeter, *J. Am. Oil Soc.*
37 556 (1960); *C.A.* **55** 4984 (1961)
- 97) E.A. Kern, C.W. Wilson, *Chem. Eng.* **55** No. 6,
114 (1948); *C.A.* **42** 7098 (1948)
- 98) G.B. Bachman, L.V. Heissey, *J. Am. Chem.*
Soc. **71** 1985 (1949)
- 99) А.М. Полякова, В.В. Коршак Н.А. Липа-
тников, Высокомол. Соед. **3** 1144 (1961)
- 100) C.S. Marvel, J.M. Quinn, J.S. Showell, *J. Org.*
Chem. **18** 1730 (1953)
- 101) C.G. Overberger, N. Vorchheimer, *J. Am.*
Chem. Soc. **85** 951 (1963)
- 102) J.K. Lawson, *USP* 2,949,444; *C.A.* **55** 1016
(1961)
- 103) D.H. Gold, H.P. Gregor, *J. Phys. Chem.* **64**
1461 (1960); *C.A.* **55** 11169 (1961)
- 104) H. Seifert, *GP* 971,934; *C.A.* **55** 3876 (1961)
- 105) C. Schuster, *GP* 912,504; *C.A.* **52** 10643 (1958)
- 106) E. Müller, O. Roser, *J. Prakt. Chem.* **133** 291
(1932); 文献 1a) より引用
- 107) L. Dufonteny, E. Mifuna, G. Neirynek, P.H.
Teyssie, *J. Polymer Sci.* **56** 465 (1962)
- 108) T.L. Cairus, *USP* 2,541,152; *C.A.* **45** 4968 (1951)
- 109) 村橋, 結城, 小佐井, 堂浦, 桑原, 第9回高分子
研究発表会 (1963年6月, 神戸)
- 110) 炭本, 上田, 井本, *工化* **66** 1505 (1963)
- 111) E.K. Drechsel, *J. Org. Chem.* **22** 849 (1957)
- 112) A. Kutner, *ibid.* **26** 3495 (1961)
- 113) R. Hart, D. Timmerman, *Makromol. Chem.* **31**
223 (1959)
- 114) W.E. Walles, W.F. Tousignaut, T. Houtman,
USP 2,919,279; *C.A.* **54** 21131 (1960)

- 115) W.W. Bakke, *USP* 2,905,690; *C.A.* **54** 5698 (1960)
- 116) D.L. Schoene, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1970 (1951)
- 117) D.L. Schoene, *USP* 2,515,318; *C.A.* **44** 8699 (1950)
- 118) R.J. Kern, *J. Polymer Sci.*, **43** 549 (1960)
- 119) G.E. Ham, *USP* 2,643,990; *C.A.* **47** 9025(1953)
- 120) W.G. Finnegan, R.A. Henry, *J. Org. Chem.* **24** 1565 (1959)
- 121) W.G. Lowe, K.P. Griffin, *USP* 2,484,456; *C.A.* **44** 964 (1950)
- 122) J. Harmon, *USP* 2,491,472; *C.A.* **44** 2797 (1950)
- 123) L.M. Minsk, W.O. Kenyon, *USP* 2,484,420; *C.A.* **44** 6197 (1950)
- 124) L.M. Richards, *USP* 2,487,829; *C.A.* **44** 1732 (1950)
- 125) H.W. Arnold, *USP* 2,491,471; *C.A.* **44** 2797 (1950)
- 126) G.E. Ham, *BP* 845,993; *C.A.* **55** 5978 (1961)
- 127) R.L. Frank, W.W. Rinne, J.E. Rose, *Ind. Eng. Chem.* **40** 1437 (1948)
- 128) M. Fontanille, P. Sigwalt, *Compt. rend.* **55** 11913 (1961)
- 129) A. Nenz, G.B. Gechele, *Ita. P.* 601,911~2; *C.A.* **55** 12934 (1961)
- 130) F. Leavitt, V. Stannett, M. Szwarc, *I. Polymer. Sci.* **31** 193 (1958)
- 131) L.E. Lorensen, J. Zaehar, R.C. Jones, *USP* 2,957,854; *C.A.* **55** 7828 (1961)
- 132) K. Noyori, T. Koga, S. Hêmei, Japan 60-5645; *C.A.* **55** 5038 (1961)
- 133) A. Katchalsky, K. Rosenheck, B. Altmann, *J. Polymer Sci.* **23** 955 (1957)
- 134) R.M. Fuoss, G.I. Kathers, *ibid.* **4** 97 (1949)
- 135) R.M. Fuoss, M. Watanabe, B.D. Coleman, *Mz. Simp. po Makromol. Chem. Doklady* **3** 134 (1960); *C.A.* **55** 7411 (1961)
- 136) K. Shinohara, 第2回日本アイソトープ会議報文集, **1958** 142; *C.A.* **55**; 2177 (1961)
- 137) В.Г. Острроверхов, И.С. Вакарчук, В.Г. Синявский, *Высокомол Соед.* **3** 1197 (1961)
- 138) 民門, *Makromol Chem.* **38** 85 (1960)
- 139) 山本, *工化* **62** 476 (1959)
- 140) А.Б. Даванков, Л.Б. Зубакова, *Высокомол. Соед.* **5** 309 (1963)
- 141) R.L. Frank, C.E. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 908 (1946)
- 142) G.B. Gechele, G. Convalle, *J. Applied Polymer Sci.* **5** 203 (1961)
- 143) H.E. Railsback, C.C. Biard, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1043 (1957)
- 144) 民門, *Makromol. Chem.* **50** 244 (1961)
- 145) I.N. Duling, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 578 (1962)
- 146) R. Hart, D. Timmerman, *J. Polymer Sci.* **28** 638 (1958)
- 147) M. Heidrich, *Ber.* **34** 1889 (1901)
- 148) W.E. Hanford, H.B. Stevenson, *USP* 2,231,905; *C.A.* **35** 3267 (1941)
- 149) G.B. Butler, R.L. Bunch, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 3120 (1949)
- 150) R.G. Flowers, L.W. Flowers, *USP* 2,449,527; *C.A.* **43** 904 (1949)
- 151) A.T. Coscia, R.L. Kugel, J. Pellon, *J. Polymer Sci.* **55** 303 (1961)
- 152) E. Dumont, H. Reinhardt, E. Schiefer, *GP* 1,042,230; *C.A.* **55** 4043 (1961)
- 153) C.G. Overberger, F.W. Michelotti, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 988 (1958)
- 154) C.G. Overberger, S.L. Shapiro, *ibid.* **76** 1061 (1954)
- 155) J.T. Thurston, *USP* 2,461,943; *C.A.* **43** 3854 (1949)
- 156) 大岩, 河合, *日化* **76** 687 (1955)
- 157) G.F. D'Alelio, L.X. Mallavarapu, *Makromol. Chem.* **37** 25 (1960)
- 158) E.K. Bolton, *USP* 2,495,918; *C.A.* **44** 9842 (1950)
- 159) W.F. Busse, J.M. Lambert, *Can. P.* 455,185; *C.A.* **43** 9534 (1949)
- 160) S.N. Ushakov, A.F. Nikolaev, *Изв. АН СССР* **1956** 83; *C.A.* **50** 13867 (1956)
- 161) T. Alfrey, J.J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" p. 39 (1951)
- 162) C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, F.R. Mays, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1537 (1948)
- 163) W.J. Burlant, D.H. Gregn, *J. Polymer Sci.* **31** 227 (1958)
- 164) M.M. Koton, O.K. Shurnina, *Докл. Акад. Наук* **113** 1063 (1957); *C.Z.* **130** 1151 (1959)
- 165) T. Alfrey, T. Bohrer, H. Haas, *J. Polymer Sci.* **5** 719 (1950)
- 166) 岡村, 宇野, *高分子化学* **8** 467 (1951)
- 167) C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1543 (1948)
- 169) H. Hopff, P. Schlumbom, *Makromol. Chem.* **43** 173 (1961)
- 169) T. Tamikado, T. Sagisaka, *ibid.* **50** 244 (1961)
- 170) Г.Н. Ларина, З.В. Борсова, Т.В. Шереметева, *Высокомол. Соед.* **3** 1664 (1961)
- 171) 古川, 鶴田, 山本, 福谷, *J. Polymer Sci.* **37** 215 (1959)