

α -(2-シアノエチル)-アクリロニトリルの合成およびその重合に関する研究

(昭和34年6月6日受理)

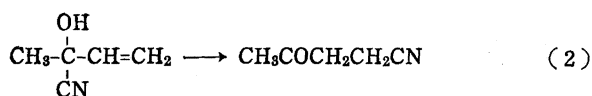
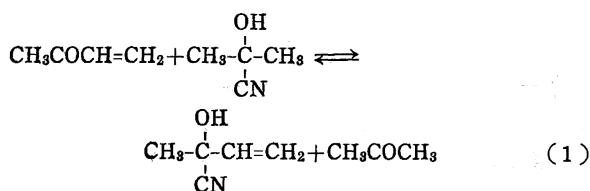
田中 誠・浅井 清二・竹家 晋平*

レプリノニトリルはメチルビニルケトンとシアン化水素との反応で容易にうることができるが、本研究ではとくに危険性の少ないシアンヒドリン交換反応によっても比較的収率よく合成できることを見出し、その誘導体として α -(2-シアノエチル)-アクリロニトリル (C.E.A.N.) の合成をこころみ、あわせてその重合性について検討した。すなわち、レプリノニトリルから誘導されたシアンヒドリンアセテートを、充テン (填) 物のない磁製管を通して 500~520°C で分解すると約 80% の分解率で分解が起るが、生成物は異性体を含むので分留をくり返すと容易に均一留分が得られ、赤外吸収スペクトルからはほぼ純粋な C.E.A.N. と考えられる。このものは重合性はあまり大きくはないが単独重合が可能であり、粉末状樹脂が得られる。一方、共重合性は良好で、スチレン、メチルビニルケトン等と容易に共重合し、次のようなモノマー反応性比を有する。

m ₁	m ₂	r ₁	r ₂
スチレン	C.E.A.N.	0.85±0.06	0.25±0.15
メチルビニルケトン	C.E.A.N.	5.05±0.95	1.24±0.76

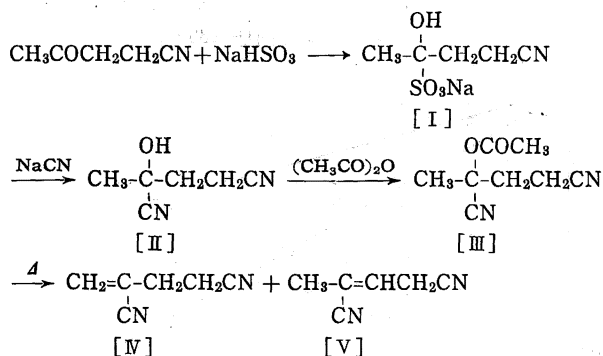
メチルビニルケトンとシアン化水素からレプリノニトリルの合成についてはいくつかの特許があり¹⁾、著者の一人はその反応機構について考察した²⁾。本研究においてはレプリノニトリルの利用研究として α -(2-シアノエチル)-アクリロニトリル (C.E.A.N. と略記する) の合成をこころみ、あわせてその重合性について検討した。

レプリノニトリルの合成法としては液体シアン化水素を使用する方法が一般的であり、収率もすぐれているが、一方、危険性も大きいので、実験室的合成法としてより安全と思われるシアンヒドリン交換反応について検討した。既に報告したように²⁾、レプリノニトリルは、いったん生成したメチルビニルケトンシアンヒドリンの異性化によって生成するものと考えられるが、シアンヒドリン交換反応においても (1) 式で生成したシアンヒドリンがただちにレプリノニトリルに異性化し、その結果、(1) 式の平衡が右側に片寄るので比較的好収率でレプリノニトリルが生成するものと考えられる。



レプリノニトリルは酸性亜硫酸ソーダと容易に反応して付加物を生成し、この付加物をシアン化ソーダと処理するとシアンヒドリン [II] が得られるが、これは熱に対して不安定なため単離することなくアセチル化する。アセテート [III] を 500~520°C に加熱した磁製管を通して熱分解すると約 80% の分解率で分解されるが、生成物は定沸点を示さず、[IV] と [V] の混合物と考えられる。分留をくり返すと 86~88°C/2.3 mmHg の均一留分が得られ、これは N 分析値、赤外吸収スペクトルからはほとんど純粋

な C.E.A.N. と考えられる。



この C.E.A.N. は触媒を使用すれば単独重合が可能であり、比較的軟化点の高い粉末状重合物が得られる。また、スチレン、メチルビニルケトン等との共重合も可能であるが、酢酸ビニルとの共重合においてはいかなる種類の重合物も得られない。これは、酢酸ビニルの重合性が比較的小さいために、C.E.A.N. 中に含まれている少量の [V]※1 の影響が大きく現われるためである。

α -アルキルアクリロニトリルの合成は、メチルアルキルケトンシアンヒドリンの脱水、あるいはそのアセチル化物の熱分解による方法で古くからこころみられてきたが、いずれの場合にも異性体 ($\text{CH}_3-\overset{\text{CN}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{R}$) が副生し、その分離が困難なためメタアクリロニトリル以外には単独重合性を有する単量体は得られなかった。そこで、Marvel ら³⁾は、異性体の副生のおそれがないと思われる α -アルキルアクロレインオキシムの脱水による方法で、 α -エチルおよび α -(*n*-ペンチル)-アクリロニトリルを合成したが、この合成法による場合でさえ単独重合は困難であった。

このような理由から、置換基がエチル基以上の嵩張った基の場合には、その立体障害のため単独重合は困難であると考えられてきた。

しかるに 1957 年、Bailey ら⁴⁾はメチルアルキルケトンシアン

※1 [V] ($\text{CH}_3-\overset{\text{CN}}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{CN}$) は degradative chain transfer reagent として働くものと思われる。

3) C. S. Marvel, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5408 (1950); *Ind. Eng. Chem.* 46, 804 (1954).

* 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥東之町。

1) U. S. P. 2,188,340 (1940); F. P. 820,188 (1937); B. P. 482,300 (1938).

2) 田中, 村田, 工化 60, 433 (1957).

ヒドリンアセテートの熱分解により、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CN}$ (R; Et, *n*-Propyl, Isobutyl, *n*-Hexyl) を合成し、置換基が大きくなるにしたがって重合性は幾分低下はするが、いずれの置換アクリロニトリルも単独重合が可能なことを見出し、置換基の高張りは単独重合抑制の主因ではなく、Marvel らの合成法による場合にも脱水剤として使用した酸性触媒の作用で異性化が起り、その異性体の抑制作用により単独重合が困難になるのであろうと推定した。

アセチル化物の熱分解は Hoffman rule にしたがって、メチルアルキルケトンシアンヒドリンアセテートの熱分解では主として α 置換アクリロニトリルを生成するが、異性体の副生を完全に抑制することはできない。Bailey らは、Borosilicate glass helix を充テンした分解管を使用した場合には、高度の選択性が現われることを見出し上記のような単独重合可能な α -アルキルアクリロニトリルの合成に成功した。本研究では充テン物のない磁製管を使用し、熱分解の選択性は良好とは思われないが、分留をくり返すことにより、ほとんど純粋と思われる C.E.A.N. をうる事ができた。

1 実験および結果

1.1 レプリノニトリルの合成

滴下漏斗、温度計、気密カキマゼ機、および還流冷却器をつけた四つ口フラスコ中に、アセトンシアンヒドリン 255 g (3 mol) を等量のメタノールに溶して入れ、20% 炭酸カリ水溶液 30 cc を加え、20°C でかきまぜながらメチルビニルケトン 105 g (1.5 mol) を約 2 時間にわたって滴下する。終了後さらに同温度で 4 時間かきまぜたのち濃硫酸で中和し、メタノールを留去したのち減圧蒸留すれば 135 g のアセトンシアンヒドリンが回収され、87 g (収率 60%) のレプリノニトリル (bp 98~102°C/9 mmHg) をうる。

1.2 レプリノニトリルシアンヒドリンアセテート [III] の合成

酸性亜硫酸ソーダ 100 g (0.96 mol) を 400 cc の水に溶した溶液を氷水で冷却し、かきまぜながらレプリノニトリル 80 g (0.82 mol) を徐々に加えると白色の付加物 [I] が析出する。これにシアン化ナトリウム 44 g (0.9 mol) の飽和溶液を徐々に加えると油状物が生成するのでこれを分け、水層はエーテルで抽出する。油状物とエーテル溶液を合わせてボウ硝で乾燥したのちエーテルを留去すると粘稠なシアンヒドリンが残る。

無水酢酸 125 g (1.2 mol) に塩化アセチル 3 g を加え浴温 170°C で加熱、沸騰させながら前記のシアンヒドリンを約 2 時間にわたって添加し、さらに 2 時間同温度で沸騰させたのち、酢酸および過剰の無水酢酸を回収し、残りを減圧蒸留すれば 126~128°C/2 mmHg の留分が 73 g 得られるが、下記の測定値からアセテート [III] と考えられる。レプリノニトリルに対する収率は 53% である。

$$n_D^{20} 1.4428, d_4^{20} 1.0879$$

M.R. 40.3 ([III] としての計算値 40.4)

1.3 アセテート [III] の熱分解

内径 2.6 cm, 加熱部の長さ 50 cm の磁製管を 500~520°C に加熱し、窒素ガスを通じながらアセテート 70 g を 110 分間に通

過させる。分解液は酢酸を留去したのち減圧蒸留すれば bp 83~92°C/2.3 mmHg の淡黄色留分 35 g が得られ、分留をくり返すと bp 86~88°C/2.3 mmHg のほぼ均一と思われる無色の液体 19 g が得られる。

$$n_D^{20} 1.4580, d_4^{20} 0.9981$$

M.R. 29.0 ([V] または [V] としての計算値 29.1)

N 分析値 26.07% ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ としての計算値 26.40%)

M.R. あるいは N 分析値からは [IV], [V] のいずれであるか判別することはできないので、赤外吸収スペクトルについて検討した。[IV] と [V] では $\text{C}=\text{C}$ の面外変角振動による吸収波長が異なるものと考えられるので、類似物質としてメタアクリロニトリル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_3$)^{*1} と 1-アセトキシ-3-シアノ-2-ブテン ($\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$)^{*2} を合成し、相当する吸収波数を比較した。図 1 に示すように、前者には $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CN}$ の C-H 面外変角振動と思われる 935 cm^{-1} の吸収が見られ、後者には $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CN}$ の C-H の面外変角振動と思われる 974 cm^{-1} の吸収が見られる。なお、C=C の伸縮振動による吸収は、前者には 1627 cm^{-1} に、後者には 1635 cm^{-1} に見られる。本実験で得た bp 86~88°C/2.3 mmHg の留分には C-H の変角振動と思われる吸収は 940 cm^{-1} に、C=C の伸縮振動と思われる吸収は 1628 cm^{-1} に見出される。これらの吸収波数はメタアクリロニトリルとよく一致し、したがって、この留分はほとんど純粋な C.E.A.N.

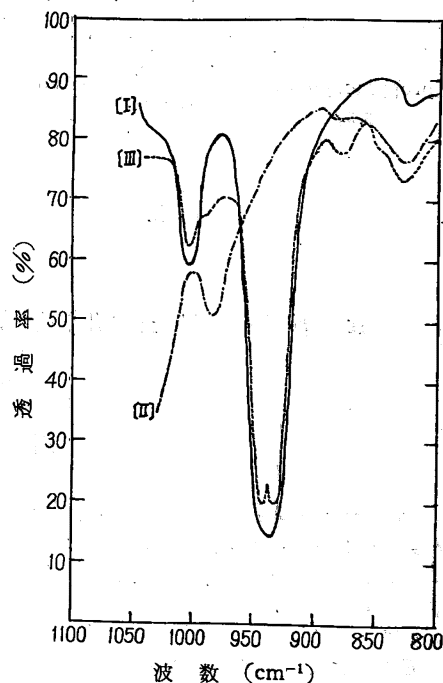


図 1 赤外吸収スペクトル図

[I] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_3$ [II] $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$

[III] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

*1 アセトンシアンヒドリンアセテートの熱分解により合成 bp 90~91°C.

*2 メチルビニルケトンシアンヒドリンアセテートの異性化により合成 bp 94~95°C/10 mmHg.

C. S. Marvel, et al, J. Am. Chem. Soc. 70, 1775 (1948); 田中, 西村, 村田, 工化 60, 435 (1957).

[N] と考えることができる。

1.4 重合

1.4.1 単独重合 C.E.A.N. 2.0 g に 0.02 g の B.P.O. を加え、Nガスで置換した封管中で、100°C で 30 時間加熱する。溶液は褐色に着色し、粘度はやや増大する。未重合物を留去したのち残留物にメタノールを加えると約 0.1 g (重合率 5%) の粉末状重合物が得られる。この重合物は約 140°C で軟化し、180°C 付近でとける。 $\eta_{rel}=1.06 \times 3$ から重合度は小さいものと推定される。重合性は大きいとは思われないが Bailey らの結果^{※4}と比較して余り大きな差異はないようである。

表 1 スチレンとの共重合 (B.P.O. 0.5%, 100°C, in N₂)

実験番号	スチレン (g)	C.E.A.N. (g)	モル比 St/C.E.A.N.	重合時間 (min)	共 重 合 物			
					得 量 (g)	重合率 (%)	N含有率 (%)	モル比 St/C.E.A.N.
1	1.8	0.2	9.1/1.0	110	0.812	40.6	2.60	9.3/1.0
2	"	"	"	200	0.905	45.3	3.44	6.8/1.0
3	"	"	"	290	0.979	48.9	2.65	9.1/1.0
4	"	"	"	390	1.004	50.2	3.00	9.0/1.0
5	1.6	0.4	4.1/1.0	125	0.666	33.3	5.10	4.3/1.0
6	"	"	"	210	0.858	42.9	5.07	4.3/1.0
7	"	"	"	305	0.886	44.3	5.05	4.3/1.0
8	"	"	"	390	1.004	50.2	5.00	4.4/1.0
9	1.4	0.6	2.3/1.0	135	0.682	34.1	7.17	2.8/1.0
10	"	"	"	225	0.827	41.4	7.26	2.7/1.0
11	"	"	"	315	0.904	45.2	7.27	2.7/1.0
12	"	"	"	405	0.977	48.9	6.77	3.0/1.0
13	1.0	1.0	1.0/1.0	150	0.786	39.3	9.35	1.9/1.0
14	"	"	"	240	0.767	38.4	10.20	1.6/1.0
15	"	"	"	325	0.896	44.8	9.49	1.8/1.0
16	"	"	"	415	0.829	41.5	10.22	1.6/1.0

※3 アセトン溶液 (C=0.5 g/100 cc), 15°C における測定値。

※4 α -n-propylacrylonitrile $\xrightarrow[50^\circ\text{C}, 5\text{ day}]{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0.1\text{g}}$ polymer
5.5 g 0.9 g (17%)

表 2 メチルビニルケトンとの共重合 (B.P.O. 0.5% 100 cc in N₂)

実験番号	メチルビニルケトン (g)	C.E.A.N. (g)	モル比 M.V.K./C.E.A.N.	重合時間 (min)	共 重 合 物			
					得量 (g)	重合率 (%)	N含有率 (%)	モル比 M.V.K./C.E.A.N.
17	1.27	1.92	1.0/1.0	540	0.47	14.7	7.90	1.0/0.28
18	"	"	"	420	0.29	9.1	8.07	1.0/0.29
19	"	0.95	1.0/0.5	360	0.79	35.6	4.77	1.0/0.14
20	"	"	"	240	0.73	32.9	4.96	1.0/0.15
21	1.69	0.77	1.0/0.3	300	1.07	43.5	4.03	1.0/0.12
22	"	"	"	140	1.03	41.9	3.46	1.0/0.10
23	"	0.26	1.0/0.2	220	1.28	64.6	1.28	1.0/0.03
24	"	"	"	100	1.15	59.0	1.01	1.0/0.03

表 3 酢酸ビニルとの共重合

酢酸ビニル (g)	C.E.A.N. (g)	B.P.O. (g)	重合温度 (°C)	重合時間 (hr)	重合物 (g)
25	1.0	1.0	0.02	100	10
					0

1.4.2 共重合 スチレン、メチルビニルケトン、および酢酸ビニルとの共重合結果を表 1, 2, 3 に示した。

スチレンとの共重合性は良好であるが、メチルビニルケトンとの共重合性は好ましくなく、共重合物の組成は仕込組成にくらべて C.E.A.N. の含有率が極めて小さい。酢酸ビニルとの共重合では単量体が回収されるのみで重合物は全く得られない。表 1, 表 2 の値を使用し、Mayo-Lewis 法によりモノマー反応性比を求め次のような値を得た。

	m ₁	m ₂	r ₁	r ₂
スチレン	C.E.A.N.	0.85 ± 0.06	0.25 ± 0.15	
メチルビニルケトン	C.E.A.N.	5.05 ± 0.95	1.24 ± 0.76	

(昭和 34 年 4 月, 日化第 12 年会発表)

本研究にあたり、終始御指導を戴いた村田二郎教授に厚く感謝する。なお、研究費の一部は文部省科学研究費によった。あわせて謝意を表わす。

α -(*p*-シアノフェニル)-アクリロニトリルの合成ならびに重合に関する研究

(昭和 34 年 6 月 6 日 受理)

田 中 誠・恒 次 利 幸*

α -(*p*-シアノフェニル)-アクリロニトリル (C.P.A.N.) は、*p*-シアノアセトフェノンシアンヒドリンアセテートの熱分解によって合成できるが、分解時の熱のため樹脂化が起り、単量体としての収率は良好ではない。このものは、アミン、水、アルコール、ケトン等の存在下に加熱すると重合して脆い粉末状の樹脂となるが、過酸化ベンゾイル (B.P.O.) の存在下では重合は起らず、またベンゾキノンには上記の重合に対して防止作用は認められない。これらの重合性はシアン化ビニリデンと類似しており、一種の陰イオン重合と考えられるが、これは C.P.A.N. の α 位のニトリル基の電子吸引性が *E* 効果によってアクリロニトリルの α 位に伝達され、その結果、二重結合がシアン化ビニリデンと大差ない程度に大きく分極していることに基因するものと考えられる。C.P.A.N. は共重合も可能であるが、この場合は B.P.O. の量の増加とともに重合率が大きくなることからラジカル重合と推定される。

2-シアノ-1,3-ブタジエンの Diels-Alder 反応については既に報告したが¹⁾、メチルビニルケトンとの反応生物の脱水素により容易に *p*-シアノアセトフェノンをうる事ができるので、本研究ではその誘導体として α -(*p*-シアノフェニル)-アクリロニトリル (C.P.A.N. と略記する) を合成し、その重合性について

検討した。

Ardis ら²⁾は、シアン化ビニリデンが、水、アルコール、アミン、あるいはケトン等と接触すれば、室温においても容易に重合することを見出し、Gilbert ら³⁾は、この重合について詳細な研究を行ない、上述のように水などの存在で容易に重合するのは、

* 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥東之町。

1) 田中, 工化 60, 1509 (1957).

2) A. E. Ardis, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1305 (1950).

3) H. Gilbert, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1074 (1954).