

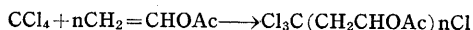
酢酸ビニルと四塩化炭素のテロメリゼーション

浅原 照三・高木 行雄

近年有機合成化学の新しい分野として知られているテロメリゼーションと呼ばれる反応は、現在までに多数の特許、文献が発表されていてその適用は広範囲にわたり、いずれも有機合成化学的な見地から重要視される反応である。したがってその反応生成物であるテロマーの用途も各方面に実用性をもつものが多く、また有機合成化学原料としても価値あるものである。

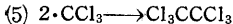
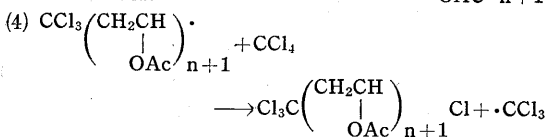
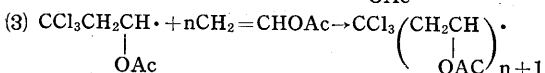
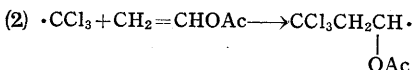
著者等はテロメリゼーションに関する研究として種々の点より、ビニルモノマーである酢酸ビニルと四塩化炭素とのテロメリゼーションを行った。このもののテロメリゼーションについてはすでに一、二の特許¹⁾²⁾もあるが詳細な点は不明である。

一般に有機過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルのようなフリーラジカルを生成し易い物質の存在下に、酢酸ビニルと四塩化炭素とを反応させると、一般式 $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ で示されるテロマーの混合物が生成物として得られる。



ここに n は 1~8 の整数であるといわれ、 $n=1$ のときは単なる付加物であるが、 $n>1$ のときは末端に $-\text{CCl}_3$ と $-\text{Cl}$ を有するテロマーの特徴をもった生成物ができる。

この反応機構としては、 $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルの生成を証明するヘキサクロルエタンの単離はいまだ行っていないが、恐らく主反応は次のような段階で進行するものと考えられる。



$\text{R}\cdot$ ラジカルは過酸化ベンゾイルの分解によって生成し、このラジカルによって(1)の活性化過程を生じ、次の連鎖移動にうつるものと考えられる。

これらの反応機構より $n=1$ の付加物を得るためには多量の四塩化炭素を使用して、 $\cdot\text{R}$ 、 $\cdot\text{CCl}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot$ お

よび酢酸ビニルの濃度を低くし(1)、(2)、(4)の反応を起

易くし、また $n=2$ 以上のテロマーを得るには逆に酢酸ビニルの濃度を上げることによって(3)の反応を起り易くすることは一応考えられるが、ラジカル反応特有の多くの競争反応があるので、これのみが決定的な要因とは考えられない。反応条件によっては $n=1$ の付加物を比較的多量に得ることはできるが、 $n=2$ のテロマーの方が容易に得られ易いということだけは確かである。これらの問題については目下研究中である。

テロマーの合成

四塩化炭素 350 g を 1 l の三ツロフラスコに入れ、冷却器およびかくはん器を付して加熱し沸騰させ、この中に四塩化炭素 200 g、酢酸ビニル 113 g、過酸化ベンゾイル 3 g の混液を分液ロートより 17 時間を費して徐々に滴下する。滴下終了後 2 時間同温度でかくはんする。冷却後 10% の重碳酸ナトリウム水溶液で洗い、水洗、脱水する。アスピレーターの下で四塩化炭素を回収し、後 4 mm Hg の減圧下にて蒸留すれば $n=1$ の付加物である $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{OAc}$ (1.3.3.3-テトラクロルプロピルアセテート) は $85^\circ\text{--}91^\circ$ の沸点で留出してくる。また $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CHOAc})_2\text{Cl}$ と考えられるものは $120^\circ\text{--}150^\circ$ の温度範囲で留出する。

1.3.3.3-テトラクロルプロピルアセテートは無色透明な液体で、純粋なものは $b.p. 83^\circ\text{--}86^\circ/3\text{mmHg}$, $d_{25}^{25} 1.4710$ の性状を有し、Cl の分析値は 57.81%

(理論値 59.16%) であった。 $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_2\text{Cl}$ と考えられるものは黄色の粘性ある比較的不安定な液体で、Cl の分析値は 41.37% (理論値 43.55%) である。この種のテロマーは熱に不安定であって $n>3$ になると通常の減圧蒸留では蒸留が困難である。著者等が行った実験では $n=1$ の付加物を目的としたので、蒸留残渣は少量ではあったが蒸留末期には分解が認められ、分解生成物の微量が $n=2$ の留分中に混入したものと思われる。

次に種々の条件で行ったテロメリゼーションの結果を示す。

| 四塩化炭素 g | 四塩化炭素 g | 酢酸 ビニ ル g | 過酸化 ベン ゾ イ ル g | 四塩化炭 素と酢酸 ビニルと のモル比 | 反応時 間 (hr) | テロマー | |
|------------|------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|------------|------------|
| | | | | | | $n=1$ g | $n=2$ g |
| 350 | 110 | 93.5 | 1.65 | 3:1 | 11 | 93 | 44 |
| 350 | 200 | 170 | 3 | 2:1 | 20 | 131 | 81 |
| 350 | 200 | 85 | 3 | 4:1 | 20 | 119 | 16 |
| 350 | 200 | 113 | 3 | 3.2:1 | 20 | 133 | 24 |

文 献

- 1) J. Harmon. U. S. P., 2, 396, 261.
- 2) T. M. Patrick. jr. U. S. P., 2, 676, 981