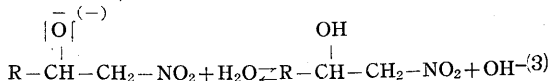
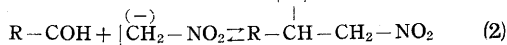
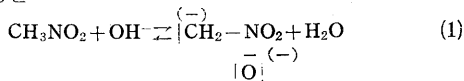


ニトロペンテンの合成および重合

浅原 照三・三好 淑子

ニトロペンタリンにおいて、ニトロ基のついた炭素原子に結合した水素はプロトンとして放出されやすい。従ってカセイアルカリ、アルコール、強塩基性イオン交換樹脂を触媒とし、各種のアルデヒドをニトロペンタリンに反応させるとニトロアルコールが合成される¹⁾。このニトロアルコールは無水フタル酸、塩化チオニル、五酸化リン等を用いて脱水するとニトロオレフィンになる²⁾。われわれはニトロメタンとブチルアルデヒドを反応させてニトロペンテンを合成し、その構造を究明すると共にその重合性についても検討することとした³⁾。

1) **ニトロペンタノールの合成** 上述のようにニトロペンタリンにアルカリ触媒の存在下でアルデヒドを反応させると



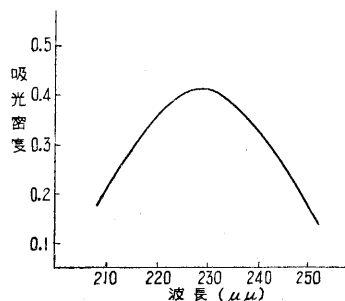
の反応機構によってニトロアルコールが得られる。反応の一例をあげるとつぎのようである。ニトロメタン 29g, ブチルアルデヒド 35g, に溶剤としてメタノールを 15cc 加える。これに 6 N の水酸化ナトリウム水溶液 1~2cc を触媒として添加する。反応時温度は急速に上昇するが、冷却しないで放置しておく。反応時間は 30min である。反応後塩酸で中和し、溶剤回収後、減圧蒸留する。生成した 1-nitro-pentanol-2 の性状は bp 89~91°C/5mmHg, n_D^{20} 1.4435, d_4^{20} 1.0556 である。収率 85%。このニトロアルコールおよびアセチル化物の赤外線吸収スペクトルを示すと第 1 図および第 2 図のようである。第 1 図では 2.93 μ に OH 基, 6.40, 7.20 μ にニトロ基, 第 2 図では 6.39, 7.21 μ にニトロ基, 5.68, 8.13 μ にアセチル基による吸収が認められる。

2) **ニトロペンテン** ニトロペンタノールに当量の五酸化リンを加え、減圧下で反応させるとニトロペンテンが留出する。収率は 80~90% である。淡黄色の強烈な催涙性の液体である。bp 70°C/15mmHg, n_D^{20} 1.4510, d_4^{20} 0.9943 である。元素分析値は C: 52.3%, N: 11.0%, N: 11.0% である。また、その赤外線および紫外線吸収スペクトルを示すと第 3 図および第 4 図のようである。第 3 図では 6.58, 7.39 μ にニトロ基 (共ヤク), 6.08 μ にエチレン結合 (共ヤク) による吸収が認められる。第 4 図では 229 $\mu\mu$ に吸収極大が認められる。これらの事実よりこのニトロペンテンは 1-nitro-pentene-1 であることが判る。

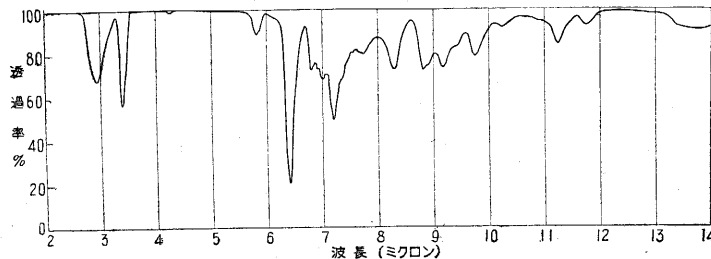
3) **ニトロペンテンの重合** 0.1~0.5N のメタノールカリを触媒とし、ニトロペン

テンの重合を行った。重合率は約 50% であり、その重合度は平均 6 であった。熱重合の場合や触媒として過酸化ベンゾイル、塩化アルミニウム、金属ナトリウム等を用いた場合について検討したが、メタノールカリ触媒以上の結果は得られなかった。目下この重合物の誘導体につき研究中である。(1955, 2. 7)

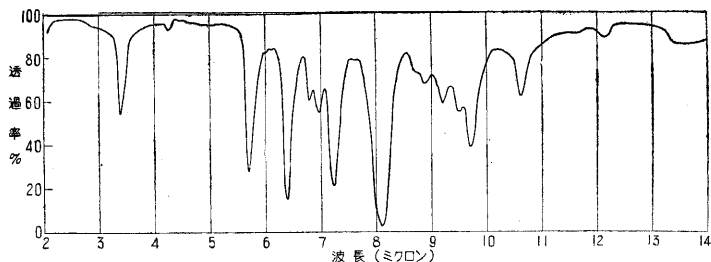
文献 1) B.M. Vanderbilt, I.E.C., **32, 34** (1940); D.V. Nightingale, J.A.C.S., **66** 352 (1944); F.J. Villani, J.A.C.S., **69**, 2608 (1947); C.J. Schindler I.E.C., **44**, 1388 (1952)
2) Fraser, J.C.S., **604**(1934); Buckley J.C.S., **1471** (1947). M.H. Gold, J.A.C.S., **68** 2544 (1946)
3) 浅原, 三好, 日本化学会第 7 年会講演 (1954)



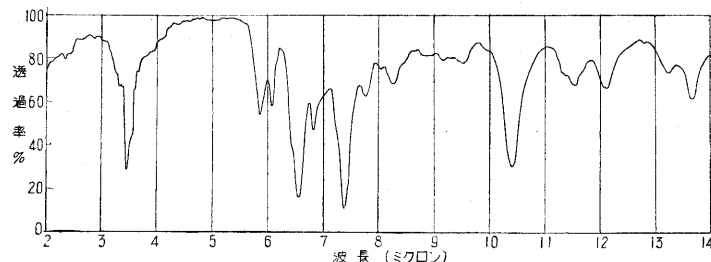
第 4 図 ニトロペンテンの紫外線吸収スペクトル



第 1 図 ニトロペンタノールの赤外線吸収スペクトル



第 2 図 ニトロペンタノールのアセチル化物の赤外線吸収スペクトル



第 3 図 ニトロペンテンの赤外線吸収スペクトル