

ある事である。

次に膨潤速度  $dw/dt$  を調べたが、これは第3圖の如くになり、Posnjak の式(6)の如く未膨潤量に簡單には比例せず又生ゴムと加硫ゴムとで異なるようである。

$$dw/dt = k(W^\infty - W) \quad (6)$$

尙本研究は文部省科學研究費によつた。

## 醋酸ヴィニルのウムエステルングによる 新ヂヴィニルエステルの合成

古川 淳二・大西 章・橋口 幸雄

ウムエステルングによるヴィニルエステルの合成については、醋酸ヴィニル、酪酸ヴィニル、ラウリン酸ヴィニル、パルミチン酸ヴィニル等と蟻酸より酸化水銀と磷酸を觸媒として蟻酸ヴィニルの合成(C.1936 I, 1310)、醋酸ヴィニルと安息香酸より安息香酸ヴィニルの合成(USP2245131)等が記載されている。筆者は此の方法により未だ知られていない他のヴィニルエステル特にヂヴィニルエステルの合成を試み、その中アデピン酸ヂヴィニルエステルを新しく合成する事が出来た。

### 實驗 1. アデピン酸とのウムエステルング

本反應で觸媒としてp-トルオールスルホン酸は黑色タール狀物質を生じ、醋酸水銀は重合物を生ずるので鹽酸が最も適當であつた。

アデピン酸15g(0.103mol)醋酸ヴィニル45g(0.524mol)に重合防止劑として鹽化第一銅0.3gを加え此れに乾燥鹽酸ガス2.5gを吸収させ逆流冷却器を附し80°Cで20時間加熱した。反應物に25gの四鹽化炭素を加へ、一度濾過して未反應のアデピン酸を分離しこれは更に溶劑5gで洗い前記の溶劑と合す。次に濾液を炭酸ソーダ水溶液次に冷水でよく洗い最後に鹽化カルシウムで乾燥する。次に此を蒸溜すると未反應醋酸ヴィニルと四鹽化炭素の混合物30gと粗アデピン酸ヂヴィニルと思われるもの5gを得た。此を再蒸溜するとK<sub>p21-22</sub>125°Cのもの3.8gを得た。このものは物理的性質が次表の如くである。

$$K_{p21-22}125^\circ\text{C} ; d_4^{20} = 1.0383 ; n_D^{20} = 1.4549 ; \text{分子屈折率} 51.7(\text{計算値} 50.7)$$

粗アデピン酸ヂヴィニルの收率は理論値の24.60%回収醋酸ヴィニルは11.41%回収アデピン酸20.5%で醋酸ビニルの回収の不良なのは主に減壓蒸溜の際の蒸發による損失であつた。

重合は單獨重合と醋酸ヴィニルとの共重合を行つた。單獨重合はアデピン酸ヂヴィニルの1.6%の過酸化ベンゾイル、共重合は醋酸ヴィニルの4.2%のアデピン酸ヂヴィニルを加え此に

全體の1.7%の過酸化ベンゾイルを加え封管中で80°Cで重合させると10分以内に重合し白色の樹脂となつた。此のものの軟化點及び溶解性は次表の如くであつた。

	軟 化 點	メタノール	二酸化エタン	エチル	ベンゼン
單獨重合物	195°Cでも軟化せず	膨潤せず不溶	膨潤せず不溶	膨潤せず不溶	稍膨潤不溶
共重合物	165°Cで軟化せず分解	膨潤せず不溶	膨潤不溶	膨潤不溶	膨潤不溶

### 實驗 2. フタル酸のウムエステルング

フタル酸17.1g(0.103mol)醋酸ヴィニル45g(0.524mol)鹽酸1.5g鹽化第一銅0.1gを60°C31時間反應せしめたが殆ど反應せず未反應フタル酸12g(78.64%)回收され又醋酸ヴィニルは一部エチリデンジアセタート(2.1%)となつた。又フタル酸は0.2g以下無水フタル酸となつた。

又此を封管中で100°Cで14時間反應せしめたが少量のエチリデンジアセタート(0.8%)を生ずるのみで回收フタル酸56.34%である。此の反應後封管中に多量の針狀結晶が析出するが此れはベンゼンで再結晶すると融點128°C無水フタル酸であつた。無水フタル酸はフタル酸の33.67%であつた。

又本反應を常溫で120時間行つたが無水フタル酸は出來なかつたが、未反應フタル酸97.6%回收され殆ど反應しなかつた。此の様にフタル酸に於いては溫度が昇ると脱水され無水フタル酸を生ずるので實驗1とは條件が異なることがわかつた。そこで次にフタル酸の代りに無水フタル酸(融點129°C-130.5°C)と醋酸ヴィニルを鹽酸を觸媒として封管中で100°Cで15時間反應せしめたがエチリデンジアセタート(5.9%)を生じたのみであつた。

### 實驗 3. マレイン酸とのウムエステルング

マレイン酸10g(0.086mol)醋酸ヴィニル15g(0.174mol)鹽酸0.5gを封管中で100°C35時間加熱したが、 $K_p$ 40°Cのエチリデンジアセタート0.1g(0.8%)生じたのみで殆ど反應しなかつた。マレイン酸の回収は61%であつた。

考察 本反應は鹽酸によるときはあまりウムエステルングしないが此れは平衡關係か速度によるものが猶不明である。その邊の觸媒(トリオールスルホン酸、醋酸水銀)では醋酸ヴィニルの分解乃至重合が起つた。フタル酸、マレイン酸ではその無水物となりウムエステルングによりデヴィニルエステルは得られないで極少量のエチリデンジアセタートを生ずる。

本研究の費用は文部省科學研究費によつた。