β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応生成物

(昭和 43 年 8 月 13 日 受理)

蛭 川 彰・津下由紀男・松田 治 和・松田 住 雄^{*1}

フェノールとアクリロニトリルから得られる β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとを酸性触媒を用いて反応させると DMF, THF, ジオキサンなどに可溶性の淡黄色の樹脂と、反応条件によっては不溶・不融性の三次元化した樹脂が得られた。本報では過塩素酸を触媒として、主として酢酸溶媒中で β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応を行ない、反応時間、触媒量、 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応モル比などの反応条件が生成する樹脂の収量、分子量および不溶性樹脂の生成率に与える影響を検討し、可溶性で高分子量の樹脂を収率よく生成するための反応条件を探索し、さらに樹脂組成についても検討した。また、樹脂中間体として 2,2'-ジオキシ, 5,5'-ジシアノエチルジフェニルメタンを単離した。

1 緒 言

フェノールとアクリロニトリルとの反応でフリーデル・クラフツ型触媒からは β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルが、塩基性触媒からは β -フェノキシプロピオニトリルが生成する。これらの化合物とホルムアルデヒドとを酸性触媒を用いて反応させると、ホルムアルデヒドはフェニル核とニトリル基の両方に反応することが予想される。したがって本反応による生成物はフェニル核に対して生成するメチレン結合、ジメチレンエーテル結合、メチロール基などと、ニトリル基との反応によって生成するアミド結合を含む樹脂が生成すると考えられ、分子中にニトリル基、アミド結合を含むことにより、溶解性が良く、軟化点の高い樹脂が期待される。本報ではまず、ベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、フェニルプロピオニトリルおよびシクロヘキシルオキシプロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応を過塩素酸を用いて行ない、メチレンビスアミド化合物を生成することを確かめ、 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとの反応性のちがいについて検討した。ついで β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応によって生成する樹脂の生成条件について探索した。すなわち、主として酢酸溶媒中で β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応を行ない、反応時間、触媒量、 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応モル比などの反応条件が生成する樹脂の収量、分子量および不溶性樹脂の生成率にどのような影響をあたえるかを検討した。また、生成した樹脂の組成については、単離した樹脂中間体の構造および樹脂の IR スペクトル、元素分析値、分子量の結果から推測した。

2 実 験

2.1 試 料

β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルの合成¹⁾

フェノール (市販の試薬 1 級) 282 g (3 mol) とアクリロニトリル (市販の試薬 1 級) 194 g (3 mol) に無水塩化アルミニウム 200 g (1.5 mol) を 15°C でゆっくりかきまぜながら加え、脱水した塩化水素ガスを 1.5 時間吹き込む。さらに塩化水素ガスを吹

き込みながら反応温度 80°C にあげ、3 時間反応する。反応物を冷却し、約 1 kg の氷水中に注ぎ、ベンゼン抽出し、10% 塩化カリウム水溶液で数回洗浄後、水洗し、減圧蒸留をくり返し精製した。bp 185~187°C/9 mmHg, mp 56~58°C (文献値¹⁾ bp 195~198°C/10 mmHg, mp 57~58°C)。本品はさらに酢酸溶媒中、臭化水素酸で加水分解し、 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオン酸 (mp 129~133°C, 文献値²⁾ 127~128.5°C) とし IR, NMR および元素分析値より確認した。

ホルムアルデヒド: 市販の粒状パラホルムアルデヒド (純度 80.8%) を使用した。

過塩素酸: 市販 (試薬 1 級) の 70% 水溶液を使用した。

その他の試薬はすべて市販の 1 級品をそのまま用いた。

2.2 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応

・ 100 ml の三つ口フラスコに β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリル 14.7 g (0.1 mol), 所定量のパラホルムアルデヒド, 溶媒 (主として酢酸) および過塩素酸を加え、反応温度 30°C で所定時間かきまぜながら反応させた。このときホルムアルデヒド源として粒状のパラホルムアルデヒドを用いているため、最初不均一系であるが、反応時間の経過とともに溶解し均一系となる。反応終了後、反応液を水中に注ぎ、析出する樹脂 (以下 PN-F 樹脂と略記) を温水で数回洗浄する。PN-F 樹脂はさらにソックスレー抽出器でピリジン抽出を 15 時間行ない、ピリジン可溶部と不溶部とに分別した。

反応温度を比較的低温の 30°C としたのは、原料のニトリル基が、反応中に過塩素酸により加水分解され、酸アミドやカルボン酸³⁾ になることを防ぐためであり、本実験条件下ではブランク反応の結果、原料の加水分解生成物は認められなかった。

分子量は DMF を溶媒とし、65°C で Vapor Pressure Osmometer (Mechrobab 社製 Model 301 A) により測定した。また、その計算には分子量 1000 以下の樹脂はベンジル (分子量 210.2), 1000 以上の樹脂はポリスチレン (分子量 2030) の検量線から算出した。

3 実験結果と考察

3.1 ニトリル化合物とホルムアルデヒドとの反応

硫酸触媒のもとではニトリル化合物は一般にホルムアルデヒド

*1 Akira NINAGAWA, Yukio TSUGE, Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市山田上。

1) H. W. Johnston, F. J. Gross, *J. Org. Chem.*, 22, 1264 (1957).

2) 東 敬一, 福崎芳男, 井本英二, 工化, 61, 619 (1958).

3) J. D. Roberts, M. C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W. A. Benjamin (1964) p. 555.

表 1 ニトリル化合物とホルムアルデヒドとの反応生成物

実験 番号		ニトリル (g)	パラホルム アルデヒド (g)	過塩 素酸 (ml)	酢酸 (ml)	反応 時間 (hr)	反 応 生 成 物 ^{a)}					
							収量 (g)	収率 (%)	融 点 (℃)	IR スペクトル		
									ν_{NH}	ν_{CO}	δ_{NH}	
1	-CN	10.3	3.0	20	30	3	10.4	82	217~218 (216~218) ⁴⁾	3240	1620	1510
2	-CH ₂ CN	11.7	3.0	20	30	3	11.7	83	211~217 (209~211) ⁴⁾	3250	1630	1525
3	-CH ₂ CH ₂ CN	13.2	3.0	20	50	3	7.8	50	189~192	3260	1640	1530
4	-OCH ₂ CH ₂ CN	15.2	3.0	20	100	3	3.3	19	120~123	3250	1630	1535
5	HO- -CH ₂ CH ₂ CN	14.7	3.0	20	30	3			樹 脂 状 物			

a) 実験番号 1~4 までは (1) 式のメチレンビスアミド化合物として単離。

と下式に示す反応でメチレンビスアミドを生成することが報告されている⁴⁾。

本報の過塩素酸を触媒とする PN・F 樹脂を生成したと同一反応条件においても、上記の反応が起こることを確かめるために、表 1 の実験番号 1~4 のニトリル化合物とホルムアルデヒドとの反応を行なった。生成物のアミド化合物は元素分析値、IR スペクトル、NMR スペクトルより確認した。表 1 の結果から明らかに β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルのみが樹脂化し、他のニトリル化合物は、すべてアミド化合物として単離された。

3・2 PN・F 樹脂生成条件の検討

3・2・1 溶媒の影響 反応溶媒としてギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸を使用し、他の反応条件をまったく同一にして反応を行なった。結果を表 2 に示す。

表 2 溶 媒 の 影 響

PN ^{a)} 14.7 g, F ^{b)} 3.00 g, 過塩素酸 20 ml, 各溶媒 30 ml, 反応時間 4 hr			
溶 媒	収 量 (g)	分 子 量	
ギ 酸	15.7	628	
酢 酸	15.2	571	
プロピオン酸	15.4	554	
酪 酸	14.9	650	

a) PN= β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリル。

b) F=パラホルムアルデヒド、以下の図表にも同じ略記号を使用した。

溶媒の種類によっては樹脂収量、分子量に顕著な差は認められない、酪酸を溶媒とする場合、幾分樹脂収量が低く、分子量が大きくなっている。これは生成樹脂中に含まれる酪酸をとり除くことが困難であり、樹脂の洗浄をくり返し行なったため、低分子量の物質が除かれたためと考えられる。以下の反応では比較的入手しやすい酢酸を溶媒として用いた。

3・2・2 触媒量の影響 触媒量の影響を調べた結果を図 1 に示す。触媒量を増すと、ある触媒量までは樹脂収量、分子量を増加させるが、それ以上の触媒量では、樹脂収量、分子量にほとんど影響をおよぼさないことがわかった。

3・2・3 反応時間の影響 反応時間の影響について調べた結果を図 2 に示す。図 2 の反応条件では用いたパラホルムアルデヒドが溶解し、反応系が均一になるまでに 20 分間必要としたので、それ以上の時間について反応時間の影響を調べた。

図 1 触媒量の影響

PN 14.7 g, F 3.00 g, 酢酸 30 ml, 反応時間 4 hr

図 2 反応時間の影響

PN 14.7 g, F 3.00 g, 酢酸 30 ml, 過塩素酸 20 ml

粒状のパラホルムアルデヒドが溶解し、反応系が均一になったときにはすでに反応が終了し、それ以後は樹脂収量、分子量ともに反応時間に影響されないことがわかった。

3・2・4 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムアルデヒドとの反応モル比の影響 一般にホルムアルデヒド系の樹脂の生成反応において反応モル比は樹脂の構造、性質に著しい影響をあたえるが、ここではホルムアルデヒドと β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとの反応モル比を F/PN=0.202~1.62 まで変化して、その影響を検討した結果を図 3 に示す。

ホルムアルデヒドの量が β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルの量より少ない場合は樹脂収量、分子量ともに低く、不溶性樹脂を生成しない。しかもホルムアルデヒドの量が増加するとともに樹脂収量、分子量が増大している。しかし、ホルムアルデヒドの量が β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルの量の 1.13 倍以上になると不溶性樹脂が生成し、ピリジンに可溶性の樹脂の分子量は急激に減少している。不溶性樹脂のうち、F/PN=1.21, 1.62

4) E. E. Magat, B. F. Faris, J. E. Reith, L. F. Saliobury, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1028 (1951); J. J. Ritter, *ibid.*, 70, 4045 (1948); T. Tachikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 48 (1961).

図3 反応モル比の影響

PN 14.7g, F 0.75~6.00g, 酢酸 30ml,
過塩素酸 20ml, 反応時間 4hr

の樹脂のピリジン可溶部は DMF に不溶であり、分子量の測定はできなかった。

3.3 PN・F 樹脂の軟化点および溶解性

3.2.4 で生成した樹脂の軟化点、分子量および溶解性について調べた結果を表 3、表 4 に示す。

表 3 PN・F 樹脂の軟化点と分子量

F/PN (モル比)	外 観	軟化点 (°C)	分子量
0.20	褐色粘濁性	—	325
0.40	淡黄色粘濁性	—	363
0.61	淡黄色粉末	68~77	372
0.81	白色粉末	106~109	571
1.01	淡黄色粉末	178~190	1598
1.13 ^{a)}	褐色粉末	不融 200°C より着色	—
1.62 ^{a)}	褐色粉末	不融 200°C より着色	—
1.13 (ピリジン可溶部)	褐色粉末	不融 250°C より着色	269

a) ピリジン抽出をしていない樹脂。

表 4 PN・F 樹脂の溶解性

溶 媒	F/PN (モル比)			
	0.61	0.81	1.01	1.13 ^{a)} 以上
DMF	○	○	○	×
THF	○	○	○	×
ジオキサン	○	○	○	×
メチルエチルケトン	○	○	○	×
クロロホルム	○	○	△	×
メタノール	○	△	×	×
エタノール	△	△	×	×
ベンゼン	×	×	×	×
四塩化炭素	×	×	×	×
石油エーテル	×	×	×	×

○：可溶，△：難溶，×：不溶 a)：ピリジン抽出をしていない樹脂。

3.4 PN・F 樹脂の組成

3.4.1 2,2'-ジオキシ, 5,5'-ジシアノエチルジフェニルメタンの単離 PN・F 樹脂の構造に関する知見をうるために、まず比較的分子量の小さい樹脂を合成し、このものから樹脂中間体として上記標題化合物を単離した。

反応条件および実験方法

β -(*p*-オキシフェニル)プロピルニトリル 14.7g (0.1 mol), パラホルムアルデヒド 0.75g (0.02 mol), 酢酸 30 ml に過塩素酸 40 ml を加え、反応温度 30°C で 4 時間反応した。生成した樹脂を熱水で抽出し、水-メタノール混合溶媒より再結晶して、mp 130°C の無色板状結晶を 0.8 g 得た。元素分析値 C% 74.63 (74.49), H% 5.63 (5.92), N% 9.20 (9.14), 分子量 314 (306) (カッコ内は下式の構造としての計算値)。

この結晶はメタノール，エタノール，クロロホルム，DMF，

THF，ジオキサンに可溶性で、ベンゼン，キシレン，四塩化炭素，石油エーテルに不溶であった。IR スペクトルには CN 2240 cm^{-1} , CH_2 2925, 2860 cm^{-1} , ベンゼン核 1600, 1500 cm^{-1} , 芳香族 1,2,4 置換体の特性吸収 840, 810 cm^{-1} が存在する (図 5)。NMR スペクトルを図 4 に示す。原料の β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルに存在しなかったピークが $\tau=6.1$ に存在する。以上の結果より単離した結晶を次式の構造と推定した。

(添字 a, b, c, d は NMR スペクトルの帰属を示す)

図 4 単離した樹脂中間体の NMR スペクトル

(溶媒：アセトニトリル 20% 溶液)

3.4.2 PN・F 樹脂の赤外線吸収スペクトル PN・F 樹脂の IR スペクトルの一例を、図 5 に示す。比較のために 2,2'-ジオキシ 5,5'-ジシアノエチルジフェニルメタン IR のスペクトルを付記した。PN・F 樹脂とくらべると 3300 cm^{-1} の ν_{NH} , 1640 cm^{-1} の CONH 基の $\nu_{\text{C=O}}$, 1550 cm^{-1} の CONH 基の δ_{NH} などに起因する吸収がみられる。900~700 cm^{-1} にかけての芳香族の置換様式に関する吸収は大きく変わり、2 量体から高分子化する反応は核置換反応によることを示している。また 1700 cm^{-1} の小さな吸収は、アミド結合の加水分解によって生成したカルボン酸の ν_{CO} によるものか、溶媒の酢酸によるものか明らかでないが、吸収強度比から考えて極めて少量であろうと思われる。一方、1000 cm^{-1} 付近のメチロール基の吸収は認められず、アンモニア性硝酸銀溶液に対しても陰性であった。これらの吸収のうち、アミドの特性吸収は樹脂生成条件のうち、触媒量、反応時間によっては大きな差はなく、 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルとホルムア

図 5 2,2'-ジオキシ, 5,5'-ジシアノエチルジフェニルメタンと PN・F 樹脂の IR スペクトル (KBr 錠剤法)

a: 2,2'-ジオキシ, 5,5'-ジシアノエチルジフェニルメタン
b: PN・F 樹脂 (F/PN=1.01, 分子量 1598)

ルデヒドとのモル比を変えた場合に著しい差が見られた(図6)。 β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルに対するホルムアルデヒドの量が 0.20~1.01 (モル比) の場合の樹脂には 3300 cm^{-1} の ν_{NH} , 1640 cm^{-1} の ν_{CO} , 1550 cm^{-1} の δ_{NH} の吸収は比較的小さいが, モル比が 1.13, 1.62 と増大し, 不溶性樹脂となったものは 2240 cm^{-1} のニトリル基の吸収が小さくなり, アミドの特性吸収が急激に大きくなり, 3・1 で予想したようなメチレンビスアミド結合を生成していると思われる。また, ビリジン可溶部の樹脂にもアミドの吸収が大きく出ている。

図 6 F/PN のモル比を変えた PN·F 樹脂の IR スペクトル (KBr 錠剤法)

数字は F/PN の反応モル比を示す。

1.13, 1.62 の樹脂はビリジン抽出をしていないもの。

3・4・3 PN·F 樹脂の元素分析値 PN·F 樹脂の C, H, N の元素分析値および分子量を表 5 に示す。原料の β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルがメチレン結合で連結されたとして計算した 2 量体から 10 量体までの C%, H%, N% および分子量の計算値を表 6 に示す。F/PN のモル比が 0.20~1.01 の範囲で生成した樹脂は, その実測値は表 6 の計算値よりやや低めであるが比較的良好一致を示す。モル比が 1.21, 1.62 になり不溶性樹脂となったものは炭素, 水素, 窒素原子ともに表 6 の計算値より急激に小さくなっている。このことは IR スペクトルの結果から

表 5 PN·F 樹脂の元素分析値と分子量

F/PN (モル比)	元 素 分 析 値 (%)			分子量
	C	H	N	
0.20	72.81	5.89	8.41	325
0.40	72.93	6.10	9.21	363
0.61	74.79	6.46	8.78	372
0.81	73.35	6.13	8.86	571
1.01	73.21	5.98	8.89	1430
1.13 ^{a)}	68.92	6.30	8.32	—
1.62 ^{a)}	68.87	5.28	8.31	—

a) ビリジン抽出をしていない樹脂。

表 6 PN·F 樹脂中間体の化学構造と C, H, N%

H-P ^{a)} -(CH ₂ -P) _n -H	C	H	N	分子量
<i>n</i> =1	74.49	5.92	9.14	306
<i>n</i> =2	74.84	5.85	9.03	465
<i>n</i> =3	74.98	5.81	8.97	625
<i>n</i> =4	75.07	5.79	8.93	784
<i>n</i> =5	75.14	5.77	8.91	943
<i>n</i> =6	75.18	5.76	8.90	1102
<i>n</i> =7	75.22	5.75	8.88	1262
<i>n</i> =8	75.24	5.75	8.87	1421
<i>n</i> =9	75.26	5.74	8.87	1580

推測されるようにアミド結合の生成にもとづく 0% の増大が原因と思われる。

4 考 察

酸性触媒のもとではホルムアルデヒドはメチロールカチオンとなって反応するものと考えられている。したがって, 基質の方は塩基性の高いものほど反応性が良いと考えられる。ベンゾニトリル, フェニルアセトニトリル, フェニルプロピオニトリル, β -シクロヘキシルオキシプロピオニトリルではホルムアルデヒドはニトリル基の方に反応し, β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルでは OH 基の電子供与性のため, ベンゼン核の方が逆に反応性が高くなっている。

メチロールカチオンの攻撃によって生成したメチロール化合物は, 強酸性溶媒中であるのでただちに別の β -(*p*-オキシフェニル)プロピオニトリルと縮合してメチレン結合を生成し, 付加縮合反応をくり返しながら高分子量体を生成するものと思われる。ホルムアルデヒドの濃度が高い場合には, メチレン結合の他にアミド結合も生成し, 三次元化した不溶性樹脂を生成するものと考えられる。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)