—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1982, (11), p.1856~1858)

© 1982 The Chemical Society of Japan

メシチルオキシドとフェノールとの反応生成物

(1982年4月1日受理)

島内 功 光

1 緒 言

著者はビスフェノール A 合成について、最適条件、生成機構、副生成物についてすでに報告した¹⁾。検出された副生物の中に、原料であるアセトンがアルドール縮合してジアセトンアルコールとなり、さらに脱水してメシチルオキシド [1] となり、これがフェノールと反応して生成する 4-(4-ヒドロキシフェニル)-2,2,4-トリメチルクロマン [6] があった。本論文では、このメシチルオキシドとフェノールとの反応に注目し、反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析し、それらの生成機構について考察した。

2 実 験

2.1 メシチルオキシドとフェノールとの反応²⁾

メシチルオキシド 25 g (0.25 mol) とフェノール 100 g (1.06 mol) とをフラスコに入れ、十分乾燥した塩化水素ガスを通しな

がら8時間反応させた。フラスコは初め冷たい水で冷やしておいた。反応後粘りのある混合物を常温で2週間、フラスコに塩化カルシウム管をつけて放置した。生成した赤茶色の塊に 250 ml の沸騰水を加え、湯浴上で加熱し、分液漏斗に移し、よくふった。上層から 0.5 ml とって、1% 塩化鉄(III)水溶液を滴下しても青色が見られなくなるまでこの洗浄操作をくり返した。その後、下の層をとり乾燥した。

2.2 ガスクロマトグラフィーによる分析

上記の方法で取り出した物質を、既報¹⁾と同じ方法でトリメチルシリル化して、ガスクロマトグラフにかけて分析した。

3 結果と考察

メシチルオキシドとフェノールとの反応生成物のガスクロマトグラムを図1に示した。標準物質添加法によってピークの同定を行なった結果、ピーク2は化合物 [6]、ピーク3はビスフェノール A であった。文献³⁾や既報のデータとの比較から、ピーク1

Fig.1 Gas chromatogram of the reaction products of mesityl oxide and phenol

GLC conditions—

Hitachi 073 Gas Chromatograph, Column: Stainless steel 2m×3mm, Silicone OV-1 1%, Uniport KS 80~100mesh; Detector: FID; H₂: 0.7 kg/cm²; Air: 1.4 kg/cm²; Injection temp.: 300°C; Column temp.: held isothermally at 130°C for 4min, then programmed to rise to 163°C at the rate of 10°C per min, held there for 12.5min, again programmed to rise to 285°C at the rate of 10°C per min, and then hold there; Carrier gas: He 65ml/min.

高知工業高等専門学校工業化学科, 783 南国市物部

1) 島内功光, 日化, 1982, 1363.

2) W. Baker, A. J. Floyd, J. F. W. McOmie, G. Pope, A. S. Weaving, J. H. Wild, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2010.

3) L. E. Brydia, *Anal. Chem.*, 40, 2212(1968).

Reaction scheme 1

Fig. 2 Gas chromatogram of the crude bisphenol A

The GLC conditions are identical to those described in Fig. 1.

は 2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン [8] (以下 *o,p'*-ビスフェノール A と略記する) と推定した。

ビスフェノール A [7], *o,p'*-ビスフェノール A [8] はメシチルオキシドとフェノールとの反応によっては生成されず、アセトンとフェノールとの反応によって生成する。したがって、メシチルオキシドからアセトンが生成していると考えられる。このとき反応式 1 が考えられる。

メシチルオキシド [1] は塩化水素存在下ではカルボニウムイオン [2] を生成する。これがフェノールと反応して [6] を生成する。この [6] 生成の最後の反応で生ずる水が、原料であるメシチルオキシドから生じたカルボニウムイオン [2] と反応し、ジアセトンアルコール [3] となり、さらにこれが分解して最終的にはアセトンとなる。図 1 から、ビスフェノール A の生成量はかなり多いことがわかる。これは水が生成するとメシチルオキシドからアセトンにいたる反応が容易に起こるためと思われる。

アセトンとフェノールとから合成した粗製ビスフェノール A の

ガスクロマトグラムを図 2 に示した⁴⁾。図 1 と図 2 を比較すると、メシチルオキシドとフェノールとから副生するビスフェノール A の量はかなり多いが、アセトンとフェノールとから副生する [6] の量は少ない。アセトンとフェノールとを反応させたときに [6] を生成するのは、反応式 1 が逆に起こっているためと思われる。このとき [6] の生成量が少ないのは、アセトン [5] からカルボニウムイオン [2] にいたる反応が起こりにくいと思われる。

実験に協力して下さった長野英明君と、ガスクロマトグラフによる分析に協力して下さった尾崎信一技官に感謝します。

- 4) この粗製ビスフェノール A はつぎのようにして合成した。フェノール 125.3 g, アセトン 19.3 g (フェノール/アセトン=モル比 4), 濃塩酸 83.3 g, 3-メルカプトプロピオン酸 0.06 g を四つ口フラスコに入れ, 85~90°C で 5 時間かきまぜた¹⁾。

Reaction Products of Mesityl Oxide with Phenol

Norimitsu SHIMANOUCHI

*Department of Industrial Chemistry, Kochi Technical
College; Monobe, Nankoku-shi 783 Japan*

Reaction products of mesityl oxide with phenol were analyzed by gas chromatography. 4-(4-Hydroxyphenyl)-2,2,4-trimethylchroman, bisphenol A and *o*, *p'*-bisphenol A were found. Since bisphenol A and *o*, *p'*-bisphenol A are not obtained by direct reaction of mesityl oxide with phenol, diacetone alcohol is proposed to be a key intermediate of the reaction. Bisphenol A is then formed by condensation of acetone and phenol.