(昭和45年7月27日受理)

1,2-ジフェノキシエタン構造を含む高分子の合成

保田 晋一*・谷本重夫**・岡野正弥**

Syntheses of Polymers Containing 1,2-Diphenoxyethane.

Shin-ichi YASUDA*, Shigeo TANIMOTO** and Masaya OKANO**

Syntheses of polymers using 1,2-diphenoxyethane (1) as the starting material are described. (1) was prepared in an excellent yield by the condensation of phenol with ethylene bromide in the presence of NaOH using dimethyl sulfoxide (DMSO)-H₂O medium

1,2-Diphenoxyethane-*p,p'*-diethylene oxide (4) was obtained by the attack of sulfonium-ylide on *p,p'*-diformyl-1,2-diphenoxyethane (3), which was prepared by the condensation of *p*-hydroxybenzaldehyde with ethylene bromide.

p,p'-Dichloromethyl-1,2-diphenoxyethane (2), obtained by the dichloromethylation of (1) with formaldehyde and HCl, was converted to bisphenol (5), and (5) was converted further to polyester (6) and diglycidyl ether (7).

(2) was treated with triphenylphosphine to give quaternary phosphonium salt (10), which was reacted with (3) as an example of Wittig reaction.

Furthermore, polyether (8) or polysulfide (9) was synthesized by the condensation of (2) with phenolphthalein or Na₂S. *p,p'*-Dicyanomethyl-1,2-diphenoxyethane (12), derived from (2), was treated with formaldehyde to give dimethylol compound (14) and a cross-linked polymer (15).

Polyester (13) was also obtained by the reaction of (12) with 1,6-hexanediol.

Lastly, (12) was condensed with (2) in the presence of potassium *tert*-butoxide in *tert*-butyl alcohol to give a polymer (16) which has no solvent.

I. 緒 言

1,2-ジフェノキシエタン(1)の合成については古くから Clemons¹⁾, または Drahowzal²⁾の研究をはじめ多くの報告がある。また、近年田伏³⁾が報告しているが、いずれも容易な合成法ではない。筆者らはジメチルスルホキシド(DMSO)-水の混合溶媒を用いることにより、フェノールと臭化エチレンおよび水酸化ナトリウムから非常に簡単に、かつ高収率で(1)が合成できることを見いだした。また、この処方ば *p*-オキシベンズ

アルデヒドと臭化エチレンとから *p,p'*-ジホルミル-1,2-ジフェノキシエタン(3)を合成することにも適用できることを見いだした。

(3),あるいは(1)をジクロロメチル化してえられる *p,p'*-ジクロロメチル-1,2-ジフェノキシエタン(2)を出発原料にして、1,2-ジフェノキシエタン-*p,p'*-ジエチレンオキシド(4),ビスフェノール(5),(5)のジグリシジルエーテル(7)など数種の二官能性化合物およびポリマーを合成した結果をここに報告する。

II. 結果および検討

1. (1)の合成について DMSO または DMSO と水の混合物を溶媒にして、水酸化ナトリウムの存在下フェノールと臭化エチレンあるいはナトリウムフェノレートと臭化エチレンから(1)の合成について種々の検討をおこなった。結果を表1および表2に示す。

* 広栄化学工業株式会社 ()

** Koei Chemical Co. Ltd. ()

** 京都大学化学研究所 ()

** The Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

分損失し、(2) は (1) の *p,p'*-ジクロルメチル化体と考えて差支えあるまい。たとえば、2-ニトロプロパンおよびナトリウムエチラートを (2) に作用させてえた (3) の mp 114~118°C で、別に *p*-オキシベンズアルデヒドと臭化エチレンから合成した (3) の mp 121~122°C と大差ない。幾分前者が低いだけである。もちろん、混融しても mp の降下を示さず同一物であるが、幾分前者が不純といえる。また、(4) とエチレンジアミンの当モル量を窒素置換した封管中で 200~220°C に5時間加熱すると黄色の硬いエポキシ樹脂がえられた。エチレンジアミンの代りに無水マレイン酸を用いてもよい。濃硫酸、48% 水酸化ナトリウム水溶液にもおされない。しかし、(4) が固体であるために硬化剤との混和がむづかしいという欠点がある。また、(7) を硬化させる実験はおこなってない。

3. ポリエステル (6), ポリエーテル (8) およびポリスルフィド (9) について (5) と塩化イソフタロイルからえた (6), (2) とフェノールフタレインおよび硫化ナトリウムからえた (8) および (9) はいずれもあまり大きい分子量のものではない。また、それらの末端構造についても正確にはわからない。しかし、たとえば (8) の塩素分析値 Cl 0.96% から、もし末端1個がクロルメチル基と仮定した場合にその分子量は 3900 で $n=7$ ということになる。

4. ポリエステル (13) の合成について (13) は *p,p'*-ジシアノメチル-1,2-ジフェノキシエタン (12) とヘキサメチレングリコールから合成したわけであるが、原料の (12) の合成についてはすでに報告がある⁴⁾。つぎに、Zilberman ら⁵⁾ の方法を参考にして、(12) と塩化水素から生成する塩酸塩にヘキサメチレングリコールを反応させた。このさい、つぎのように反応は進むものとする。

5. ジメチロール化物 (14) および橋かけポリマー (15) について (14) の 10% アセトン溶液に少量の塩酸を加え、これにモメンを浸セキしてからとりだし 60°C で3時間加熱処理したものはかなりの防シワ性を示す。また、コンゴーレッドで染色したモメンについて同様な処理をおこなったものは、未処理のものにくらべかなり光退色がすくないことが認められるが、定量的研究はしてない。CN 基を有するポリアクリロニトリルが合成繊維中で最も自動酸化をうけにくいと考え合せ興味深いことである。また、(14) を合成するさいに、同時に (15) がえられる。これはすべての有機溶剤に不溶であるのはもちろんであるが、その構造は Funke⁶⁾ が *p*-フェニレンジアセトニトリルとホルムアルデヒドからナトリウムフェノラートの存在下にえた不溶不融のつぎに示す構造のポリマーと大体同じ構造であろう。

III. 実験

1. (1) の合成 最高収率の場合の実験例を示す。フェノール 188 g (2 mol) および水酸化ナトリウム 80 g (2 mol) を DMSO 200 ml と水 300 ml からなる混合溶媒にとかし、室温でかきまぜながら、臭化エチレン 49 g (0.25 mol) を 30 分で滴下した。滴下後 85~90°C で 12 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の水に加えると (1) が析出するのでろ過しとった。十分に水洗。粗収量 38.6 g, 粗収率 73%。エタノールから再結晶して mp 98°C (文献値⁷⁾ 98~98.5°C)。

2. (2) の合成 田伏ら³⁾の方法に従った。85% リン酸を触媒にし、酢酸中 (1) とパラホルムアルデヒドおよび塩化水素から (2) を合成した。このものはベンゼン

とリグロイン (容積比 1:5) または酢酸とリグロイン (容積比 1:5) の混合溶媒から再結晶することができる。mp 168~172°C。

3. (3) の合成 Haas ら¹⁰⁾ の方法を参考にした。エタノール 60 ml に金属ナトリウム 0.69 g を加えてナトリウムエチラートのエタノール溶液をつくった。これに 2-ニトロプロパン 2.5 g (0.03 mol) および (2) 4.2 g (0.014 mol) を加え 3 時間還流煮沸した。析出した塩化ナトリウムをろ別し、エタノールを留去した残留を 50% エタノールで再結晶した。収量 1.9 g, 収率 52.1%。mp 114~118°C (文献値⁹⁾ 120~122°C)。

また、*p*-オキシベンズアルデヒドと臭化エチレンから合成する方法はつぎの通りである。*p*-オキシベンズアルデヒド 31 g (0.25 mol) および水酸化ナトリウム 10 g (0.25 mol) を DMSO 100 ml と水 300 ml の混合溶媒にとかし、臭化エチレン 11 g (0.06 mol) を加え 85~90°C で 12 時間反応させた。反応混合物を多量の水に加え析出した結晶をろ過しとった。十分水洗。粗収量 6.3 g, 粗収率 41.5%。エタノールから再結晶して mp 121~122°C。(3) の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの mp 200~204°C。

分 析 値 C 54.38%, H 3.26%, N 16.84%
 $C_{12}H_{12}N_4O_6$ としての計算値 C 53.40%, H 3.49%, N 17.75%

4. (4) の合成 (3) 2.6 g (0.01 mol) およびヨウ化トリメチルスルホニウム 8 g (0.04 mol) を DMSO 120 ml とかし、窒素を通じつつ 15 分間かきまぜた。これにカリウム *tert*-ブチラート 4 g (0.04 mol) を DMSO 50 ml とかした溶液を 30 分かけて滴下し、さらに 1 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を約 300 ml の水に加え析出した沈殿をろ過しとった。リグロインから再結晶して白色結晶 0.90 g をえた。収率 31%。mp 129~133°C。

分 析 値 C 72.08%, H 6.61%
 $C_{18}H_{18}O_4$ としての計算値 C 72.46%, H 6.08%

5. (2) とフェノールから (5) の合成 フェノール 19 g (0.2 mol) を二硫化炭素 200 ml とかし、溶融脱水しすばやく粉碎した塩化亜鉛 0.5 g を加え、8~12°C に保ちつつ、(2) 4 g (0.013 mol) を二硫化炭素 100 ml とかした溶液を 30 分かけて滴下した。さらに同じ温度で 3 時間かきまぜ反応させた。多量の水に加えて析出した沈殿をろ過しとった。ベンゼンから再結晶して mp 198~201°C (分解)。収量 1.2 g, 収率 22.3%。

分 析 値 C 78.19%, H 6.58%
 $C_{28}H_{26}O_4$ としての計算値 C 78.85%, H 6.14%

6. (5) と塩化イソフタロイルから (6) の合成 水

酸化ナトリウム 2 g を水 150 ml とかし、これに (5) 6 g (0.014 mol) およびラウリル硫酸ナトリウムの 10% 水溶液 4 g を加え、室温で激しくかきまぜながら、塩化イソフタロイル 2.8 g (0.014 mol) を 5% 1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液にして加え、同じ温度で 5 時間かきまぜ反応させた。反応混合物をアセトン中に加え析出したポリマーをとった。1,1,2,2-テトラクロロエタン-メタノールで再沈殿精製。収量 2.9 g, 重合率 38%。一定の mp を示さない。 $\eta_{sp}/c=0.23$

(0.183 g/100 ml 1,1,2,2-テトラクロロエタン, 30°C)

分 析 値 C 76.26%, H 5.43%
 $(C_{36}H_{28}O_6)_n$ としての計算値 C 77.68%, H 5.07%

7. (5) とエピクロロヒドリンから (7) の合成

(5) 6 g (0.014 mol), エピクロロヒドリン 9 g (0.1 mol) および水酸化ナトリウムの 20% 水溶液 5 g の混合物を 100°C で 4 時間かきまぜ反応させた。多量の水に加え析出した結晶をベンゼンから再結晶した。mp 106~110°C 収量 1.95 g, 収率 25%。

分 析 値 C 76.23%, H 6.21%
 $C_{34}H_{34}O_6$ としての計算値 C 75.81%, H 6.36%

8. (2) とフェノールフタレインから (8) の合成

(2) 2 g (0.0064 mol), フェノールフタレイン 2 g (0.0064 mol) および水酸化ナトリウム 0.55 g の混合物にキシレン 200 ml を加え、窒素を通じつつ 24 時間還流煮沸した。析出した沈殿をろ過し去り、ろ液から大部分のキシレンを留去し、残留を石油エーテルに加えると白色のポリマーが析出した。水、エタノール、ベンゼンで洗浄後キシレン-石油エーテルで再沈殿精製。収量 0.3 g, 重合率 8.3%。(8) は一定の mp を示さず、220°C から徐々に分解して褐色に変化する。 $[\eta]=0.09 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ (キシレン, 30°C)。

分 析 値 C 76.72%, H 5.16%, Cl 0.96%
 $(C_{36}H_{28}O_6)_n$ としての計算値 C 77.68%, H 5.07%

9. (2) と硫化ナトリウムから (9) の合成 (2)

3.1 g (0.01 mol) および硫化ナトリウム 3.1 g (0.013 mol) をジメチルホルムアミド 100 ml とかし、120~130°C で 6 時間かきまぜ反応させた。反応混合物を多量の水に加えるとポリマーが析出した。水、ベンゼンで洗浄後ヘキサメチルリン酸トリアミド-石油エーテルで再沈殿精製。収量 0.95 g, 重合率 37%。mp 155~205°C (分解)。 $\eta_{sp}/c=0.23$ (0.271 g/100 ml ヘキサメチルリン酸トリアミド, 30°C)。

分 析 値 C 69.57%, H 5.67%, S 11.15%
 $(C_{16}H_{16}O_2S)_n$ としての計算値 C 70.56%, H 5.92%, S 11.77%

10. (2) とトリフェニルホスフィンから 第四ホスホ

ニウム塩 (10) の合成 たとえば Campbell ら¹⁰⁾の方法を参考にした。(2) 1.5 g (0.005 mol) およびトリフェニルホスフィン 2.9 g (0.0013 mol) をジメチルホルムアミド 60 ml にとかし, 3時間還流煮沸して反応させた。冷却して析出した沈殿をろ過してから多量のベンゼンで十分洗浄した。収量 2.3 g, 収率 80%。mp > 360°C。

分 析 値 C 73.36%, H 5.53%
 $C_{52}H_{46}Cl_2O_2P_2$ としての計算値 C 74.72%, H 5.55%

11. (3) と (10) の Wittig 反応 (3) 0.92 g (0.003 mol) および (10) 2 g (0.0034 mol) にエタノール 80 ml を加え, 窒素を通じ室温でかきまぜながら, 金属リチウム 0.1 g を含むエタノール 30 ml を滴下した。室温で1時間さらに3時間還流煮沸して反応させた。析出した沈殿をろ過しとり, (11) をえた。ベンゼンおよびジオキサンで洗浄。収量 0.38 g, 重合率 47%。このものは 260°C から徐々に分解して黒色に変化する。溶剤は見いだせなかった。

分 析 値 C 78.39%, H 5.58%
 $(C_{16}H_{14}O_2)_n$ としての計算値 C 80.64%, H 5.92%

12. (12) から (13) の合成 (12) 2.92 g (0.01 mol) をジオキサン 200 ml にとかした溶液に 3~6°C で乾燥した塩化水素を3時間吹き込み, さらに2時間かきまぜた。これにヘキサメチレングリコール 1.2 g (0.01 mol) を一度に加え4時間室温でかきまぜ反応させた。多量の水に加え析出した沈殿をろ過しとった。炭酸ナトリウムの 3% 水溶液ついで水で十分洗浄してクレゾール-石油エーテルで再沈殿精製。収量 0.87 g, 重合率 21%。mp 210~265°C。 $\eta_{sp}/c=0.16$ (0.172 g/100ml クレゾール, 30°C)。

分 析 値 C 68.74%, H 6.46%, N 0.46%
 $(C_{24}H_{28}O_6)_n$ と
 しての計算値 C 69.88%, H 6.84%

また, 再沈殿精製のさいクレゾールにとけない橋かけポリマー 0.21 g をえた。

13. (12) とホルムアルデヒドから (14) および (15) の合成 金属ナトリウム 0.18 g を含むエタノール 60 ml に少量のジオキサンおよび (12) 2.9 g (0.01 mol) を加え, 50~55°C に加熱する。これにパラホルムアル

デヒド 0.72 g (0.024 mol) を一度に加え30分間同じ温度でかきまぜ反応させた。析出した沈殿をろ過し, 溶液を多量の水に加えると (14) が沈殿してくる。ベンゼンとリグロイン (容積比 1:5) の混合溶媒から再結晶した。収量 0.48 g, 収率 15%。mp 113~119°C。

分 析 値 C 70.16%, H 6.18%, N 8.06%
 $C_{20}H_{20}N_2O_4$ とし
 ての計算値 C 68.17%, H 5.72%, N 7.95%

また, 反応中に析出した沈殿は (15) であり, ろ過しとったものを水, ジオキサンで洗浄した。収量 0.95 g。IR: ν_{OH} 3500 cm^{-1} , ν_{CN} 2250 cm^{-1} 。

分 析 値 C 71.85%, H 5.32%, N 7.68%

14. (2) と (12) から (16) の合成 (2) 1.55 g (0.005 mol) および (12) 1.46 g (0.005 mol) を tert-ブチルアルコール 80 ml にとかし, 70~80°C に加熱しておいて, これにカリウム tert-ブチラート 1.12 g を含む tert-ブチルアルコール 30 ml を15分で滴下, さらに同じ温度で4時間かきまぜ反応させた。析出したポリマーをろ過しとり, 水, ジオキサンおよびジメチルホルムアミドで洗浄した。収量 0.58 g, 重合率 24%。このものは 240°C 以上で徐々に分解する。溶剤は見いだせなかった。

分 析 値 C 76.08%, H 5.59%, N 4.97%
 $(C_{34}H_{30}N_2O_4)_n$
 としての計算値 C 76.96%, H 5.70%, N 5.28%

文 献

- 1) G.R. Clemons, W.H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **121** 644 (1922)
- 2) F. Drahowzal, D. Klamann, *Monatsh.* **82** 588 (1951)
- 3) 田伏, 高木, 長田, 小田, 工化 **66** 979 (1963)
- 4) 田伏, 高木, 小田, 工化 **67** 1081 (1964)
- 5) E.N. Zilberman, A.E. Kulikova, N.M. Teplyakov, *J. Poly. Sci.* **56** 417 (1962)
- 6) W. Funke, *Angew. Chem.* **72** 750 (1960)
- 7) C.M. Samour, J.P. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 441 (1954)
- 8) H.B. Haas, M.L. Bender, *ibid.* **71** 1767 (1949)
- 9) W.J.P. Neish, *Rec. Trav. Chim.* **66** 433 (1947)
- 10) T.W. Campbell, R.N. McDonald, *J. Org. Chem.* **24** 1246 (1959)