

## 〔145〕 ビス-エポキシ化合物の重付加反応

(1960年1月16日受理)

岩倉義男\*・松崎和弘\*

**要 旨** エポキシ化合物の付加反応性を利用し、ビス-エポキシ化合物と2官能性求核試薬とを重付加反応させて、高分子化合物を得る目的で、2,2-ビス(*p*-1,2-エポキシ-プロポキシフェニル)プロパン [I], および 1,4-ビス(1,2-エポキシプロポキシ)ベンゼン [II] の2種のビス-エポキシ化合物とモノアミン、ジアミン、ジメルカプタン、ジカルボン酸、ジオールとの重付加反応性を検討した。実験結果によれば、ビスエポキシ化合物と第一ジアミンとの反応生成物はいずれも3次元構造と思われる不溶不融の重合物であるが、アニリン、ドデシルアミン、アミルアミンのような第一モノアミンあるいはN, N'-ジメチルテトラメチレンジアミンのごとき第二ジアミンとの重付加反応では溶媒に可溶の直鎖状重合物が得られた。特にアニリンとIIとから得られた重合物は良好なる溶融紡糸性を有することが見出された。ジメルカプタン、ジカルボン酸、ジオールとIおよびIIとの反応はやや複雑でIとジメルカプタンの場合には溶媒に可溶の直鎖状重合物も得られたが、その他はいずれも不溶不融の重付加生成物が得られた。以上の事実から、第一モノアミンは2官能化合物として反応し、したがって第一ジアミンは4官能化合物として反応すること、エポキシ基と塩基性の大きなアミンとは比較的容易に反応するため、適当な条件の選択によって直鎖状重合物が得られるが、ジメルカプタン、ジカルボン酸、ジオールの場合はアミンの場合に比べて反応速度が遅く、開環によってできる第二水酸基へもエポキシ基が反応する結果、橋かけ構造を形成し不溶不融の3次元的重合物が得られるものと推論した。

## 1. 結 言

エポキシ化合物は、エポキシ環の酸素-炭素間の電子が分極し、かつ環がひずみを有するため、種々の求核試薬と付加反応することはよく知られている。L. Shechterらは、グリシジルエーテル化合物とアルコール、フェノール、カルボン酸、アミンなどとの反応について詳細な報告をしており、エポキシ環はいずれもこれらの試薬と開環付加反応している<sup>1), 2)</sup>。したがってビス-エポキシ化合物とジアミン(あるいはモノアミン)、ジメルカプタン、ジカルボン酸、ジオールのごとき2官能性求核化合物とを反応させると、付加反応のくり返しにより線状高分子が生成することが予想される。このような目的から、ビス-エポキシ化合物として2,2-ビス(*p*-1,2-エポキシプロポキシフェニル)プロパン [I] および 1,4-ビス(1,2-エポキシプロポキシ)ベンゼン [II] を合成し、これに対して

- 1) ポリメチレンジアミン  $[H_2N(CH_2)_mNH_2, m=4, 6]$
- 2) 第一モノアミン; アニリン, ウンデシルアミン, アミルアミン
- 3) 第二ジアミン; N, N'-ジメチルテトラメチレンジアミン
- 4) ポリメチレンジカルボン酸  $[HOOC(CH_2)_mCOOH, m=4, 6, 7]$
- 5) ポリメチレンジメルカプタン  $[HS(CH_2)_mSH, m=2, 4, 6]$

6) ジオール; ポリメチレンジオール  $[HO(CH_2)_mOH, m=4, 6]$ , ビスフェノール-A, 1,4-ジオキシーシクロヘキサン

などの2官能性求核化合物を重付加反応を行なったところ、種々の新しい重合物を得ることができた。なお、これに関連して二、三の新しい知見も得たのであわせてここに報告する。

## 2. ビス-エポキシ化合物の合成

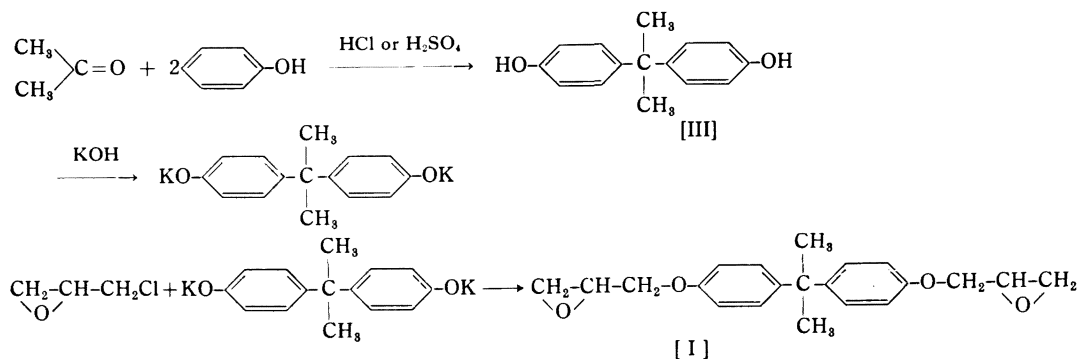
2 価フェノールとエピクロルヒドリンよりアルカリを縮合剤として下記の方法で合成した。

2.1 2,2-ビス(*p*-1,2-エポキシプロポキシフェニル)プロパン

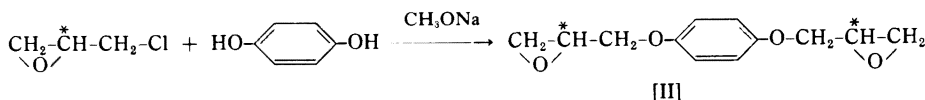
4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノール-A) [III] はアセトンとフェノールより合成されるが、縮合剤として塩酸を用いる方法<sup>1), 2)</sup>と、硫酸を用いる方法<sup>3)~5)</sup>などがあるが、塩酸と硫酸との比較では塩酸を用いる方が硫酸の場合より樹脂状物の副生が少なく、比較的純粋の生成物が得られた。

[I] の合成については E. C. Dearborn らの報告<sup>6)</sup> および特許<sup>7)</sup>があり、これらの方法について検討したが良好な結果が得られなかったのでビスフェノール-A を K 塩とし、メタノール溶液にして過剰のエピクロルヒドリン中に滴下するという均一系反応を試みたところ、良好な収率で [I] を合成することができた。[I] は粘稠な液体であるので、次に述べる [II] の場合と同じく立体異性体が存在するはずであるが、これを分離することはしなかった。

\* 東京工業大学資源化学研究所(東京都目黒区大岡山)



## 2.2 1,4-ビス(1,2-エポキシプロポキシ)ベンゼン



[II] の合成に関しては、E. G. G. Werner らの詳細な報告<sup>9)</sup>があり、ほぼこの方法に従って合成した。ただし縮合剤としては NaOH 水溶液の代りに CH<sub>3</sub>ONa メタノール溶液を用い均一系で反応を行なった。ここに用いたエピクロロヒドリンはラセミ体であるから、[II] には3種の異性体 (d-l, d-d, l-l) が考えられる。実際 E. G. G. Werner らは2種の異性体 (ラセミ体 d-d, l-l およびメソ体 d-l) を分離している。著者らも実験の部に示すように、II を分別再結晶して mp 118~119°C および mp 90~91°C の2種の異性体を得た。なお重付加反応には高融点の異性体のみを用いた。

## 3. 重付加および生成重合物の精製

重付加の方法は溶剂を用いる溶液重付加で行ない、下記の三つの方法のいずれかによった。また前述の L. Shechter らの報告によると、エポキシ基と求核試薬との反応の際、ある場合には触媒の添加が有効であるとの記載があったので、この重付加反応においても一部では適当と思われる触媒を用いた。

(1) 30 cc のすり合せフラスコに約 50 cm の空気冷却器をつけ、この中に試料および溶剂を加え油浴上加熱

して溶剂の沸点下で重付加反応を行なった。

(2) 外径 24 mm、長さ 150 mm の管の上部に外径 11 mm、長さ 100 mm の管を付した厚さ 1 mm の硬質封管中に試料を採取し、溶剂 10 cc を加え、内部の空気を窒素置換した後溶封する。この封管を空気浴恒温槽に保って反応させる。

(3) 四ツ口フラスコにかきまぜ機、還流冷却器、温度計、ガス導入管をつけ、この中に試料および溶剂を加えてかきまぜながら油浴上加熱し、溶剂の沸点下で反応させる。

重付加反応の結果生成する重合物のうち、溶剂に不溶のものは粉碎した後ソックスレー抽出器で長時間抽出するかまたは原料が溶解するような溶剂と数回煮沸洗浄するという方法で精製した。また溶剂可溶のものはいったん溶剂に溶解した後、非溶剂 (メタノール、石油エーテルなど) を加えて再沈殿するという操作を3回繰り返して精製した。

## 4. 実験結果

### 4.1 第一ジアミンとの重付加反応

I および II とポリメチレンジアミン (n=4, 6) とをア

Table 1

Exp. No.	Amine			Bisepoxy compound			Solvent (Anisole) (cc)	Conversion (%)	Nitrogen content (%)	
		(mol)	(g)		(mol)	(g)			Calcd.	Found
1	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	1/200	0.44	I	1/200	1.70	10	71	6.54	5.32
2	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	"	0.58	I	"	"	10	55	6.14	5.41
3	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"	0.44	II	"	1.11	10	86	9.03	5.58
4	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	"	0.58	II	"	"	10	90	8.28	5.73

注 重付加は (2)

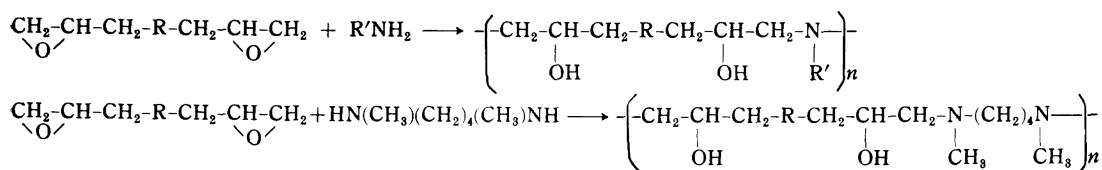


Table 2

Exp. No.	Amine			Bisepoxy compound		Solvent		Reaction				mp	Nitrogen content (%)	
	(mol)	(g)		(mol)	(g)	(cc)		Temp. (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	(°C)	Calcd.	Found	
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0.003	0.28	I	0.003	1.05	Anisole	2 (1)	150±5	24	71	89~95	3.23	3.43
12	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	"	0.26	I	"	"	"	(1)	"	50	35	68~72	3.28	3.33
13	<i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NH <sub>2</sub>	"	0.51	I	"	"	"	(1)	"	50	40	45~48	2.74	2.70
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0.12	11.17	II	0.12	26.67	Xylene-DMF	100/70 (3)	136~7	20	81	159~162	4.44	4.64
15	<i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NH <sub>2</sub>	0.01	1.71	II	0.01	2.22	Anisole	10 (2)	130±2	24	82	—	3.56	3.64
16	[-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0.01	1.16	II	"	"	DMF	30 (3)	144~9	16	80	Rubber-like	8.28	8.28

ニソールを溶剤に用い、150°±5°C で 24 時間反応させた得られた重合物褐色の不溶不融の樹脂であった。この実験結果を Table 1 に示す。

#### 4.2 第一モノアミンおよび第二ジアミンとの重付加反応

I および II とアニリン、アミルアミン、ウンデシルアミン、N,N'-ジメチルテトラメチレンジアミンとを反応させた。得られた重合物はいずれも溶剤可溶の直鎖状重合物で N 分析値も計算値と一致した。特にアニリンとの反応の結果得られた白色粉末状の重合物は良好なる溶融紡糸性を有し、DMF を溶剤とし 30°C で測定した極限粘度  $[\eta]=0.44$  であった。また N 置換ジアミンとの

重付加生成物はゴム弾性を有するものであった。この実験結果を Table 2 に示す。

#### 4.3 ジメルカプタンとの重付加反応

I および II とポリメチレンジメルカプタン ( $m=2, 4, 6$ ) とを重付加反応させた。ポリメチレンジメルカプタンはそれぞれ常法<sup>9)~12)</sup>に従ってジオールより出発し、ジブロミッドを経てジチオウロニウム塩とし、これをアルカリで分解した後、酸で中和するという方法で合成した。

I との反応の結果、得られた重合物はいずれも淡黄色の低融点の樹脂で、アセトン、メチルエチルケトン (MEK) などに可溶で、S 分析値もほぼ計算値と一致した。しかし II との反応の結果得られた重合物は白色の不

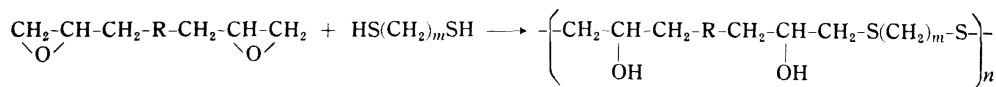


Table 3

Exp. No.	Polymethylenedimer-captan			Bisepoxy compound			Solvent		Reaction			mp	Sulphur content (%)	
	<i>n</i>	(mol)	(g)		(mol)	(g)	(cc)	Temp (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	(°C)	Calcd.	Found	
21	2	0.005	0.47	I	0.005	1.70	Anisole	5	150±5	70	36	40~45	14.76	14.55
22	4	"	0.61	I	"	"	"	"	"	"	43	59~63	13.86	13.08
23	6	"	0.75	I	"	"	"	"	"	"	70	75~78	13.07	13.47
24	2	0.01	0.94	II	0.01	2.22	"	10	110±2	30	56	infusible	20.27	18.92
25	4	"	1.22	II	"	"	"	"	"	"	35	"	18.62	15.53
26	6	"	1.50	II	"	"	"	"	150±5	24	81	"	17.22	16.35

注 重付加法はいずれも (2)

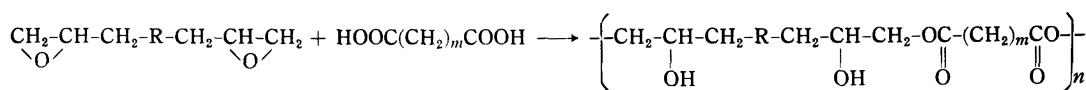


Table 4

Exp. No.	Polymethylenedicarboxylic acid			Bisepoxy compound			Conversion (%)	Carbon content (%)		Hydrogen content (%)	
	<i>n</i>	(mol)	(g)		(mol)	(g)		Calcd.	Found	Calcd.	Found
31	4	0.01	1.46	I	0.01	3.40	62	66.65	64.88	7.04	7.09
32	6	"	1.74	I	"	"	85	67.68	67.44	7.44	7.61
33	7	"	1.88	I	"	"	89	68.16	67.37	7.63	7.63
34	4	"	1.46	II	"	2.22	72	58.69	58.02	6.57	6.66
35	6	"	1.74	II	"	"	75	60.59	60.55	7.12	7.24
36	7	"	1.88	II	"	"	87	61.45	61.45	7.37	7.50

注 重付加法は (2)

溶不融性の固体であった。この実験結果を Table 3 に示す。

#### 4.4 ジカルボン酸との重付加反応

I および II とポリメチレンジカルボン酸 ( $m=4, 6, 7$ ) とをキシレンを溶剤とし  $130 \pm 2^\circ\text{C}$  で 24 時間重付加反応させた。この際、L. Shechter らの報告<sup>1), 2)</sup>に従って *N,N*-ジメチルアニリン 1.6 mol% を触媒として添加した。得られた重合物はコハク色の樹脂で、溶不融性を示した。この実験結果を Table 4 に示す。

#### 4.5 ジオールとの重付加反応

I および II とポリメチレンジオール ( $m=4, 6$ ) ビスフェノール-A, 1,4-ジオキシシクロヘキサンとの重付加

反応を行なった。この際にも L. Shechter らの報告<sup>1), 2)</sup>に従って適当と思われる触媒を添加した。

反応の結果、得れた重合物は柔らかい水アメ状、または低融点のコハク色の生成物、および溶不融性の樹脂であった。前者、主として I との反応の結果得られ、II との反応の結果得られた重合物はすべて後者であった。この実験結果を Table 5 に示す。

### 5. 考 察

以上の実験結果から考察すると、ビスエポキシ化合物と 2 官能性求核化合物との重付加反応は必ずしも予想の式に従って線状高分子を生成するとは限らず、むしろ 3

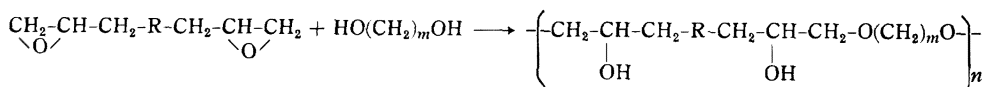

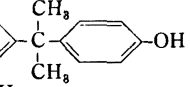

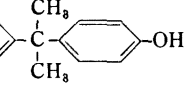


Table 5

Exp. No.	Diol	Bisepoxy compound		Solvent		Catalyser		Reaction	
		(mol)	(g)	(mol)	(g)	(cc)		Temp. (°C)	
41	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	0.01	0.90	I	0.01	3.40	Anisole 15	BF <sub>3</sub> ·O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(3) 150±5
42	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	"	1.18	"	"	"	"	"	"
43	HO-  -OH	"	1.16	"	"	"	Toluene 10	SnCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	(2) 130±2
44	HO-  -OH	"	2.28	"	"	"	"	CH <sub>3</sub> ONa	" 100±2
45	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	"	0.90	II	"	2.22	"	SnCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	" 130±2
46	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	"	1.18	"	"	"	"	"	"
47	HO-  -OH	"	1.16	"	"	"	"	"	"
48	HO-  -OH	"	2.28	"	"	"	"	CH <sub>3</sub> ONa	" 100±2

次の構造と思われる不融不溶性の重合物を与える場合の方が多し。第一モノアミン、第二ジアミンとの反応においては直鎖状高分子化合物が得られたが、これは開環の結果生成する第二水酸基とエポキシ基との付加反応に比べてエポキシ基と塩基性の大きなアミンとの反応速度が大きく、重付加反応が比較的容易に進行するためと思われる。この際、第一アミノ基  $-NH_2$  は 2 官能基として働くことがわかる。したがって第一ジアミンとの反応の場合は当然橋かけが起きて網状構造となるのは明らかである。一般にエポキシ樹脂の橋かけ剤として第一ジアミンが用いられているのは周知のことである。ジメルカプタン、ジカルボン酸、ジオールとビス-エポキシ化合物との反応はやや複雑になる。I とジメルカプタン、およびジオールとの反応においては低融点の溶剤可溶の生成物が得られているが、その他はすべて不溶不融性の重合物しか得られなかった。これは生成する第二水酸基とカルボキシル基  $-COOH$ 、メルカプト基  $-SH$ 、第一水酸基  $-OH$ 、とのエポキシ基に対する反応性の差があまり大きくないために、一部では第二水酸基へのエポキシ基の付加反応が起きて橋かけ化するために不融不溶性の重合物が得られたものと思われる。またさらに、かような条件で重付加反応を行なった場合には第二水酸基相互の縮合などの起ることも考えられ、重合物不溶化の反応はいっそう複雑となる。I と II の反応性については I に比べ II の方が反応性が大いようで、このことは II が純粹に得られることにもよると思うが、II を用いる場合、第一モノアミン、第二ジアミン以外の反応において得られる重合物がすべて不融不溶化する事実からも推測されるところである。

Time (hr)	Conver- sion (%)	mp (°C)	Carbon content (%)		Hydrogen content (%)	
			Calcd.	Found	Calcd.	Found
3	38	syrupey	68.63	67.80	7.51	7.39
"	39	"	69.74	68.80	7.96	7.68
40	23	infusible	71.02	70.85	7.95	7.93
50	50	57~68	76.03	74.21	7.09	7.31
40	—	infusible	—	—	—	—
"	—	"	—	—	—	—
"	58	"	63.88	63.60	7.74	7.61
50	80	"	71.98	73.63	6.71	7.15

## 6. 実験の部

### 6.1 4-4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane (ビスフェノール-A) の合成

#### 6.1.1

内容 500 cc の三ツロフラスコにかきまぜ機、温度計、還流冷却器を付け、これにフェノール 226 g (2.4 モル)、アセトン 35 g (0.6 モル)、濃塩酸 (比重 1.18) 25 g (0.25 モル) を加える。反応混合物を恒温槽中でかきまぜながら 40°C で 48 時間保つ。反応溶液の色は時間とともに次のごとく変化する。淡黄色→黄色→黄褐色→橙色。反応開始後約 10 時間で細い白色の針状結晶が析出し始め、しだいに増加する。反応終了後、内容物を吸引口過し、白色結晶を水 500 cc で洗浄した後 20% 酢酸水溶液 1 l で再結晶する。収量 80 g。別に母液を水蒸気蒸留してフェノールを除いた後放置すると結晶が析出する。これを同様に 20% 酢酸水溶液から再結晶して 4 g を得る。 $C_{15}H_{16}O_2$  として、計算値 C 78.92, H 7.07。全収量 84 g, 収率 61%。生成物は白色針状結晶, mp 155~156°C, 炭水素分析実測値, C 78.75, H 7.14。

#### 6.1.2

内容 1 l の三ツロフラスコにかきまぜ機、温度計、還流冷却器を付け、これにフェノール 75.2 g (0.8 モル) アセトン 23.2 g (0.4 モル)、70% 硫酸水溶液 (硫酸: 水 = 3: 1.3) 430 g を加える。反応混合物を恒温槽中でかきまぜながら 40°C で 19 時間保つ。反応溶液の色は時間とともに次のごとく変化する。乳白色→黄色→橙色→赤褐色。反応中赤褐色の針状結晶が析出し始め、その量はしだいに増加する。反応終了後、赤褐色の結晶を吸引口過し、水 1 l で洗浄した後、15% 酢酸水溶液 1 l, 脱色炭 5 g を用いて再結晶する。収量 30 g, mp 151~152°C。さらに再結晶を繰り返して mp 155~156°C のもの 26 g を得る。収率 29%。

### 6.2 2,2-bis(p-1,2-epoxypropoxyphenyl)propane の合成

内容 500 cc の五ツロフラスコにかきまぜ機、還流冷却器、温度計、滴下ロート、 $N_2$  ガス導入管をつけ、この中にエピクロルヒドリン 74 g (0.8 モル)、メタノール 100 cc を入れる。 $N_2$  ガスを通してフラスコ内の空気と置換しつつかきまぜながら水浴上 60~65°C に加熱する。滴下ロートよりビスフェノール-A の K 塩 (ビスフェノール-A 36 g (0.16 モル)、カセイカリ (純度 85%) 21 g (0.32 モル) をメタノール 150 cc に溶解し、2 時間加熱還流させた後減圧でメタノール、水を留去し乾燥せるもの) 50 g とメタノール 150 cc の溶液を 6~7 時間で滴下する。滴下開始後約 15 分ほどで食塩の結晶が析出し始める。滴下終了後同

温度で1時間半反応を続ける。反応終了後内容物を吸引口を通して生成する食塩をろ別し、ろ液を減圧で加熱してメタノールおよび過剰のエピクロルヒドリンを除去させた後真空蒸留する。沸点  $209 \sim 211^\circ/5.1 \sim 7.2 \times 10^{-2}$  mm Hg, 生成物は淡黄色の粘稠液体である。収量 34 g, 収率 63%, 屈折率  $n_D^{20} = 1.5682$ , エポキシ価(塩酸-ジオキサン法) 計算値 2.00, 実測値 1.45, 1.47, 炭素分析実測値, C 73.06, H 7.30: 計算値  $C_{21}H_{24}O_4$  として C 74.09, H 7.11。

### 6.3 1,4-bis(1,2-epoxypropoxy)benzene の合成

内容 1 l の五ツロフラスコにかきまぜ機, 還流冷却器, 温度計, 滴下ロート,  $N_2$  ガス導入管をつけ, この中にハイドロキノン 110 g (1 モル), エピクロルヒドリン 370 g (1.4 モル) を入れる。 $N_2$  ガスを通してフラスコ内の空気を置換しつつかきまぜながら水浴上  $60 \sim 65^\circ C$  に加熱する。滴下ロートよりソジウムメチラート(純度 95%) 114 g (2 モル) をメタノール 400 cc に溶解した溶液を 4~5 時間で滴下する。滴下開始後 10 分ほどで食塩の結晶が析出し始める。滴下終了後, さらに1時間半同温度で反応を続ける。反応終了後しばらく放冷した後, 外部から寒剤で冷却し, 内温を  $0^\circ C$  に下げる。温度が下るに従って内容物はしだいにかゆ状になる。次に内容物を吸引口を通して白色固体を分離する。この中には食塩が混入しているから, この白色固体を 500 cc の水の入ったビーカーに移してよくかきまぜ, 再び吸引口越し, 水で十分洗浄した後乾燥する。収量 165 g。

### 6.4 精製および異性体の分別

粗生成物 165 g をベンゼン 300 cc より再結晶すると mp  $113 \sim 117^\circ C$  の白色針状結晶 70 g が得られる。ベンゼン母液は濃縮し, ついで蒸留すると  $168 \sim 182^\circ/2$  mm Hg において mp  $81 \sim 88^\circ C$  の白色固体 57 g を得る。蒸留残渣として 35 g の褐色樹脂状物が残る。融点  $113 \sim 117^\circ C$  のものはベンゼンを用い, 融点  $81 \sim 88^\circ C$  のものはメタノール-アセトン溶液 (2:1) を用い, それぞれ分別結晶を行ない精製し, ラセミ体, メソ体と思われる2種の異性体を使用したハイドロキノンからの理論的収量に対して次のような割合で得た。

(a)	mp $118 \sim 119^\circ C$	45 g	20%
(b)	mp $90 \sim 91^\circ C$	40 g	18%
(a)+(b)	mp $85 \sim 115^\circ C$	20 g	9%
total		105 g	47%

炭素分析実測値 (a) C 64.69, H 6.57

(b) C 64.72, H 6.44

計算値  $C_{12}H_{14}O_4$  として

C 64.85, H 6.35

エポキシ価(塩酸-ジオキサン法)

計算値 2.00

実測値 (a) 2.00

(b) 1.98

付 記: 最後に元素分析をお願いした東京工大有機化学教室近藤朝士工学士に厚く感謝いたします。なお本報告は高分子学会第4回年次大会(昭和30年6月)および高分子学会第6回年次大会(昭和32年6月)で発表した。

### 文 献

- 1) Leon Shechter and John Wynstra: *Ind. Eng. Chem.*, 48, 86(1956); A. Dianin: *J. d. Russ Phys.-Chem. Ges.*, 28, 488, 523, 601(1891); *Ber* 25, Ref 334(1892)
- 2) Leon Shechter, John Wynstra and R. P. Kurkij: *Ind. Eng. Chem.*, 48, 94(1956); E. Leibnitz and K. Naumann: *Chem. Techn.*, 3, 5(1951)
- 3) Th. Ziuke: *Ann.*, 343, 85(1905)
- 4) Th. Ziuke: *Ann.*, 363, 246(1908)
- 5) J. V. Braun: *Ann.*, 472, 1(1929)
- 6) E. C. Dearborn, et al: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2715(1953)
- 7) E. G. G. Werner and E. Farenhorst: *US* 2,467 171(1949)
- 8) E. G. G. Werner and E. Farenhorst: *Rec. trav. Chem.*, 61, 438(1948)
- 9) A. John Speziale: *Org. Syn.*, 30, 35(1950)
- 10) William P. Hall and E. Emmet Reid: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1466-8(1943)
- 11) Robert L. Frank and Paul V. Smith: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2103~4(1946)
- 12) C. S. Marvel et al: *J. Polymer Sci.*, 6, 127(1951)

## Polyaddition Reactions of Bisepoxy Compounds

By Yoshio Iwakura\* and Kazuhiro Matsuzaki\*

In order to obtain high polymers by reacting bisepoxy compounds with bifunctional nucleophilic reagents, the addition reactions of 2,2-bis [*p*-(1,2-epoxypropoxy)-phenyl] propane (I) and 1,4-bis (1,2-epoxypropoxy) benzene (II) with monoamines, diamines, dimercaptans, dicarboxylic acids and diols were investigated. The polyaddition reaction of bisepoxy compounds with primary monoamines and secondary diamines, resulted to linear polymers, which were soluble in organic solvents. While all the reaction products with primary diamines were insoluble and infusible, probably due to cross-linking. The reactions of (I) or (II) with dimercaptans, dicarboxylic acids and diols, also gave insoluble and infusible polymers, and their reaction velocities were slower than the amines. From these facts, it is considered that primary monoamines act as bifunctional compounds and primary diamines at tetra functional, and in case of the reaction of dimercaptans, dicarboxylic acids and diols, the secondary hydroxy groups formed by opening the epoxy ring are attacked by another epoxy groups, leading to formation of three dimensional net-works.

---

\* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo)