

【背景技術】

【0002】

従来、4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類に関しては、そのアルキル置換体は、殆ど知られていず、僅かにJournal of Chemical Research, Synopses(7) 318-3191996 に、3,5,3',5' - テトラ - t - ブチル - 4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニルが記載されているに過ぎない。また、その製造方法もハロゲン化フェニル化合物の2量化であり、高純度の化合物を収率良く工業的に製造する方法としては、満足すべきものではない。

一方、4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類は、それ自体、液晶表示素子、半導体等のフォトレジスト等の原料、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の合成樹脂原料として有用であり、その化合物性能の改良が種々要求されてきているが、これらの中でも、液晶性に優れ、同時に他の特性の改良もできる4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類の提供が望まれている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従って、本発明は、液晶性に優れ、同時に他の特性の改良もできる新規な4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類を提供することを課題とする。また、これらの4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類を、高純度に、収率良く、工業的に製造できる方法を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

そこで、本発明者らは、液晶性に優れ、同時に他の特性の改良もできる新規な4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類を鋭意検討した結果、両末端のヒドロキシフェニル基に共に低級アルキル置換基を有する4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類は、液晶性に優れ、同時に低融点、溶媒への溶解性向上等の特性の改良もできることを見出した。さらに、これらは、4,4',4',4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類を、溶媒の存在下に、熱分解して得られる4,4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン類を触媒の存在下に、好ましくは多価フェノール溶媒中で、脱水素することにより、高純度に、収率良く工業的に製造できることを見出した。

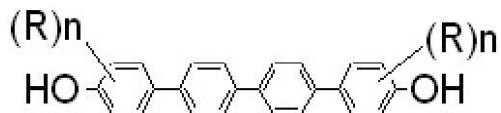
30

【0005】

すなわち、本発明によれば、下記一般式(1)で表される4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類が提供される。

【0006】

【化4】



一般式(1)

40

(式中、Rは炭素原子数1～3のアルキル基を表し、nは1～3の整数を示す。)

【0007】

また、本発明によれば、下記一般式(2)で表される、4,4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3を溶媒中、触媒の存在下に、脱水素することの特徴とする、上記一般式(1)で表される4,4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類の製造方法が提供される。

【0008】

【化 5】



一般式 (2)

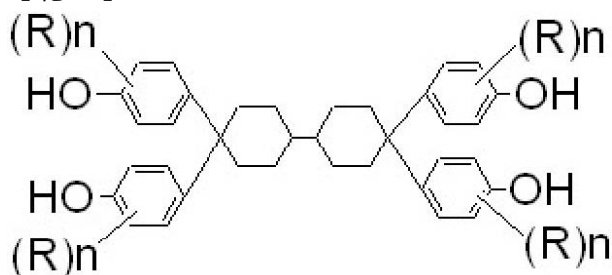
(式中、R 及び n は一般式 (1) のそれと同じである。)

【 0 0 0 9 】

さらに、本発明によれば、下記一般式 (3) で表される、4, 4', 4'', 4''' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサンを、溶媒の存在下に、熱分解して、上記一般式 (2) で表される、4, 4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3 を得、次いで、これを溶媒中、触媒の存在下に脱水素することを特徴とする上記一般式 (1) で表される 4, 4', 4'', 4''' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類の製造方法が提供される。

【 0 0 1 0 】

【化 6】



一般式 (3)

(式中、R 及び n は一般式 (1) のそれと同じである。)

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

以上のように、本発明によれば、液晶性に優れ、同時に低融点、溶媒への溶解性向上等の特性の改良もできる新規な 4, 4', 4'', 4''' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類が提供される。また、本発明によれば、これらの 4, 4', 4'', 4''' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類を、高純度に、収率良く、工業的に製造できる方法が提供される。

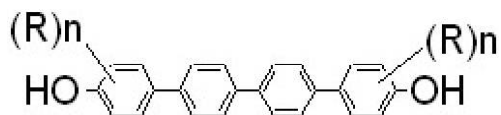
【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明の 4, 4', 4'', 4''' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類は下記一般式 (1) で表される。

【 0 0 1 3 】

【化 7】



一般式 (1)

(式中、R は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、n は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【 0 0 1 4 】

上記一般式 (1) で表される 4, 4', 4'', 4''' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類において、R は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、n は 1 ~ 3 の整数である。

上記炭素数 1 ~ 3 のアルキル基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基又はイソプロピル基等を挙げることができる。これらの中ではイソプロピル

10

20

30

40

50

基が好ましい。

【 0 0 1 5 】

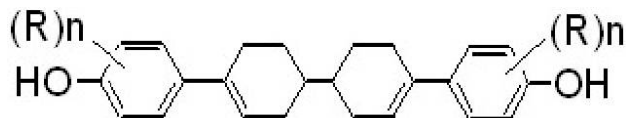
従って、上記一般式 (I) で表される 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類としては、具体的には、例えば、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 2' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 2' - ジ n - プロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 2' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 3' - ジ n - プロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 5, 3', 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、3, 5, 3', 5' - テトラ n - プロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 5, 2', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 5, 2', 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 3, 5, 2', 3', 5' - ヘキサメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 3, 6, 2', 3', 6' - ヘキサメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 2' - ジメチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、2, 2' - ジメチル - 5, 5' - ジ n - プロピル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル、等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

このような、本発明における一般式 (1) で表される 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニル類は、本発明においては、下記一般式 (2) で表される、4, 4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3 類を溶媒中、触媒の存在下に、脱水素することによって製造することができる。

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】



一般式 (2)

(式中、R 及び n は一般式 (1) のそれと同じである。)

【 0 0 1 8 】

上記一般式 (2) において、R 及び n は一般式 (1) のそれと同じであり、従って、R は炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、n は 1 ~ 3 の整数である。

上記炭素数 1 ~ 3 のアルキル基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基又はイソプロピル基等を挙げることができる。これらの中ではイソプロピル基が好ましい。

【 0 0 1 9 】

従って、上記一般式 (2) で表される 4, 4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3 類としては、具体的には、例えば、4, 4' - ジ (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4, 4' - ジ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4, 4' - ジ (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4, 4' - ジ (2, 3, 5 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)

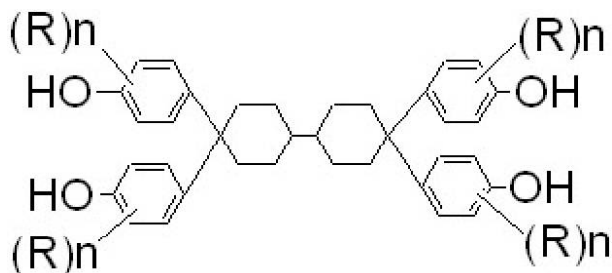
) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (2、3、6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (3、5 - ジエチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、4、4' - ジ (2 - メチル - 5 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3、等を挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

このような、一般式 (2) で表される 4、4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3 類は、例えば、下記一般式 (3) で表される、4、4、4'、4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類を、溶媒中、好ましくはアルカリの存在下に、熱分解することにより得ることができる。この場合、原料 4、4、4'、4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類に対応した、熱分解生成物の上記 4、4' - ジヒドロキシフェニル - ビシクロヘキセン - 3 類を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

【 化 9 】



一般式 (3)

(式中、R 及び n は一般式 (1) のそれと同じである。)

【 0 0 2 2 】

上記一般式 (3) で表される 4、4、4'、4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類としては、具体的には、例えば、4、4、4'、4' - テトラ (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3、5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3、6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (2、3、5 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (2、3、6 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン、4、4、4'、4' - テトラ (3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン等を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

上記一般式 (3) で表される 4、4、4'、4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類は、例えば、特開 2 0 0 0 - 3 4 2 4 8 号公報に記載されているように、酸触媒の存在下に、4、4' - ビシクロヘキサノンと置換フェノール類を反応させることにより容易に得ることができる。

上記一般式 (3) で表される 4、4、4'、4' - テトラヒドロキシフェニル - ビシクロヘキサン類の熱分解は、触媒の不存在下に行ってもよいが、好ましくは、アルカリ触媒の存在下に行われる。このアルカリ触媒としては、特に、限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素

カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド等のアルカリ金属フェノキシド、水酸化マグネシウム又は水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を挙げることができる。これらの中では、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

【0024】

このように、アルカリ触媒を用いる場合は、アルカリ触媒は、4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類100重量部に対して、通常、0.01~30重量部、好ましくは0.1~15重量部の範囲で用いられる。触媒の使用形態は、特に制限はないが、仕込み操作が容易である点から、好ましくは、10~50重量%の水溶液として用いられる。

10

上記4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解は、好ましくは、溶媒の存在下に行われる。

【0025】

上記溶媒としては、熱分解温度において不活性であり、しかも、反応混合物から溜し出し溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール類、グリセリン等の多価アルコール類が用いられる。

また、市販の有機熱媒体である「サームエス」(新日鉄化学株式会社製)又は「SK-OIL」(綜研化学株式会社製)等も用いられる。

20

このような溶媒は、用いるヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類100重量部に対して、通常、20~2000重量部、好ましくは、100~800重量部の範囲で用いられる。

4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解は、通常、150~300の範囲、好ましくは、180~250の範囲の温度で行われる。

【0026】

また、熱分解の反応圧力は、特に限定されるものではないが、通常、常圧ないし減圧下の範囲であり、例えば、1~760mmHgゲージの範囲、好ましくは、10~50mmHgゲージの範囲である。

このような反応条件において、4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解は、通常、1~6時間程度で終了する。熱分解反応は、例えば、分解反応によって生成するアルキルフェノール類の溜出がなくなった時点をもその終点とすることができる。

30

【0027】

好ましい態様によれば、例えば、反応容器にヒドロキシフェニル置換シクロヘキシリデンビスフェノール類、テトラエチレングリコール等の溶媒を仕込み、温度190~220、圧力10~50mmHgゲージで3~6時間程度、分解反応によって生成したアルキルフェノール類を溜去しながら、攪拌することによって行われる。このようにして、4, 4', 4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類を、通常、90%程度の反応収率にて得ることができる。

40

【0028】

例えば、上記の方法で得られた、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類を、溶媒中、脱水素触媒の存在下に、これを脱水素処理することにより、本発明における一般式(1)で表される4, 4', 4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル類を高純度に、収率良く製造することができる。

本発明の製造方法において、原料として使用することができる、一般式(2)で表される4, 4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類は、精製した高純度のものでもよく、また、上記4, 4', 4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解によって得られた反応混合物を、熱分解においてアルカリ触媒を用いた場合

50

には、得られた反応混合物に酸を加えてアルカリを中和した後、反応混合物に晶析濾過等の精製を施すことなく、中和後の反応混合物から水相を分離して得られた油相をそのまま脱水素反応の原料として用いてもよい。反応工程の簡略化の観点からは後者の方法が好ましい。

【0029】

脱水素触媒としては、従来より知られている脱水素触媒を用いることができる。従って、例えば、ラネーニッケル、還元ニッケル、ニッケル担持触媒等のニッケル触媒、ラネーコバルト、還元コバルト、コバルト担持触媒等のコバルト触媒、ラネー銅等の銅触媒、酸化パラジウム、パラジウム黒、パラジウム/カーボン等のパラジウム触媒、プラチナ黒、プラチナ/カーボン等のプラチナ触媒、ロジウム触媒、クロム触媒、銅クロム触媒等が用いられる。これらの中では、特にパラジウム等の白金族触媒が好ましく、特にパラジウム触媒が好ましく用いられる。

10

【0030】

このような脱水素触媒は、原料である4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類100重量部に対し、通常、1~50重量部、好ましくは5~20重量部の範囲で用いられる。

上記脱水素反応においては、水素受容体を共存させても良く、また共存させなくても良いが、より高収率にて目的物を得るためには、水素受容体を共存させることが好ましい。このような水素受容体としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルスチレン等のスチレン類、ニトロベンゼン、メチルイソブチルケトン、フェノール等が好ましく用いられる。

20

【0031】

4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類の脱水素反応は、気相においても行うことができるが、操作性の点から、好ましくは、溶液状で行うのが好ましく、その際、反応を円滑に進行させるため、溶媒を用いるのが好ましい。この溶媒としては、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等のポリエチレングリコール類、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール類、グリセリン等の多価アルコール類が用いられる。これらの中でも特に、エチレングリコール類が好ましい。工程の合理化の点からは、例えば、上記4,4',4',4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類の熱分解反応において溶媒としてテトラエチレングリコールを用いた場合は、これをそのまま用いることが好ましい。

30

溶媒の量は、4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類100重量部に対し、通常10~1000重量部、好ましくは、100~300重量部の範囲で用いられる。また、脱水素反応の反応温度は、通常、100~250の範囲であり、好ましくは、130~200の範囲である。反応は、好ましくは、常圧下で行われる。

【0032】

このような反応条件において、4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類の脱水素反応は、通常、5~10時間程度で完結し、本発明の目的物である4,4',4',4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル類を得ることができる。

4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類に対する収率は、通常80%ないしそれ以上である。また、4,4',4',4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類をアルカリの存在下に熱分解し、得られた4,4'-ジヒドロキシフェニル-ビスクロヘキセン-3類を含む反応混合物を中和し、又は触媒を分離した後、精製せずに、これを原料として、引き続いて、脱水素反応を行った場合は、4,4',4',4'-テトラヒドロキシフェニル-ビスクロヘキサン類に対する収率は、通常、70%又はそれ以上である。

40

【0033】

脱水素反応で得られた反応混合物は、常法に従って、触媒を分離した後、晶析濾過等の方法によって、本発明の4,4',4',4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル類の粗製品を得ることができる。これを更に必要に応じて、再度、晶析濾過等の方法にて精製す

50

ば、高純度品を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

〔参考例 1〕

4, 4' - ジ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 の合成 (化合物 6) ;

4, 4, 4', 4' - テトラ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン (化合物 1) 235.5 g、テトラエチレングリコール 256.9 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 2.7 g を反応容器 (1 L 容量 4 つ口フラスコ) に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約 3 Kpa の減圧とし、温度 198 で 2 時間 30 分熱分解反応を行った。

10

反応終了後、得られた反応混合物に純水 128 g と 50% 酢酸水溶液を加えて、PH 6 程度に中和して、スラリーを得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール 202 g を加え、晶析し、次いで濾過を行って、淡赤黄色固体を 69.4 g を得た。

次いで、500 ml の四つ口フラスコに、得られた淡赤黄色固体 69.4 g と水 277 g を仕込み、窒素置換した後、温度 82 において、2 時間攪拌した後、スラリー液を冷却、濾過、次いで乾燥を行い、純度 98.0% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 4, 4' - ジ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 (化合物 6) 51.5 g を淡黄灰白色固体として得た。

20

原料の 4, 4, 4', 4' - テトラ (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサンに対する収率は 77.2 モル% であった。

【 0 0 3 6 】

融点 : 227 (示差熱分析法)

分子量 : 375 (M + H)⁺ (質量分析法)

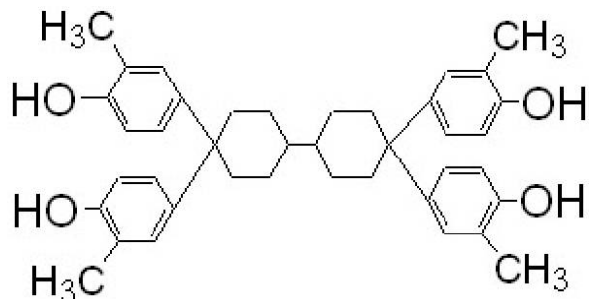
プロトン NMR 分析 (400 MHz、溶媒 DMSO-d)

(ppm) : 2.20 (s, 6H, a ~ b), 1.38 ~ 2.52 (m, 14H, c ~ j), 6.01 (s, 2H, k ~ l), 6.74 ~ 7.17 (d, s, 6H, m ~ r), 8.07 (s, 2H, s, t)

30

【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】

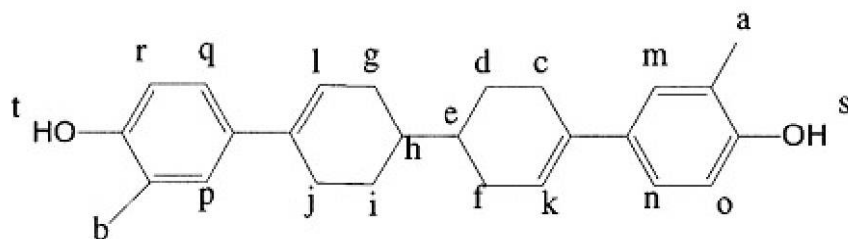


40

化合物 1

【 0 0 3 8 】

【化 1 1】



10

化合物 6

【実施例 1】

【0039】

上記参考例 1 で得られた、4, 4'-ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 を 80.0 g、5%カーボン担持パラジウム触媒(含水率 50%品) 8.0 g、 α -メチルスチレン 202.3 g 及びテトラエチレングリコール 160.0 g を反応容器に(3 L 容量の 4 つ口フラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、昇温して、温度約 160 で 6 時間、脱水素反応を行った。反応終了後、反応終了混合物にジメチルホルムアミド 1146.9 g を加え、67 において濾過して、触媒を徐いた。次いで、この触媒を濾過した溶液を 20 まで冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して、純度 99.6% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 3, 3', 3', 3'-ジメチル-4, 4', 4', 4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル(化合物 7) 54.8 g を淡黄色白色固体として得た。原料 4, 4'-ジ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 に対する収率は 71.1 モル%であった。

20

【0040】

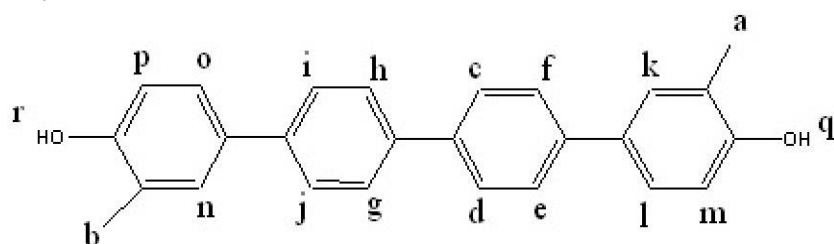
融点: 213.2、293.3 (示差熱分析法)

分子量: 366 (M^+) (質量分析法)

プロトン NMR 分析 (400 MHz, 溶媒 DMSO-d₆)

【0041】

【化 1 2】



30

化合物 7

【0042】

40

δ (ppm)	帰属	シグナル	プロトン数
2.20	a~b	s	6
7.66~7.68	c~j	d	8
7.73~7.75		d	
6.86~6.89	k~p	d	6
7.36~7.38		d	
7.45		s	
9.46	q~r	s	2

10

【 0 0 4 3 】

〔参考例 2〕

4, 4' - ジ (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 の合成 (化合物 8) ;

4, 4, 4', 4' - テトラ (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン (化合物 2) 175.9 g、テトラエチレングリコール 175.9 g 及び 48 % 水酸化ナトリウム水溶液 2.9 g を反応容器 (1 L 容量 4 つ口フラスコ) に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約 3 Kpa の減圧とし、温度 198 で 3 時間 40 分熱分解反応を行った。

20

反応終了後、得られた反応混合物に純水 140 g と 50 % 酢酸水溶液を加えて、PH 6 程度に中和して、スラリー液を得た。

このようにして得られた上記スラリー液にトルエン 141 g を加え、60 に昇温して結晶を溶解し、次いでこれを水洗した後、水層を分離して、目的物を含む油層を得た。得られた油層にメチルイソブチルケトンと水を加えて、洗浄し、その後、水層を分液して、再度油層を得た。得られた油層を冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して、純度 98.3 % (高速液体クロマトグラフィー分析による) の淡黄色固体 39.2 g を得た。

原料の 4, 4, 4', 4' - テトラ (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサンに対する収率は 56.7 モル % であった。

【 0 0 4 4 】

30

融点 : 165 (示差熱分析法)

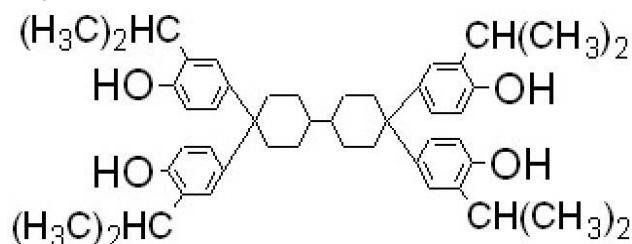
分子量 : 431 ($M + H$)⁺ (質量分析法)

プロトン NMR 分析 (400 MHz、溶媒 DMSO-d)

(ppm) : 1.26 ~ 1.31 (d, 12H, a ~ b), 1.36 ~ 2.52 (m, 14H, e ~ l), 3.14 ~ 3.25 (m, 2H, m ~ n), 4.65 (s, 2H, o ~ p), 6.03 (s, 2H, q ~ r), 6.68 ~ 7.25 (d, s, 6H, s ~ x)

【 0 0 4 5 】

【 化 1 3 】

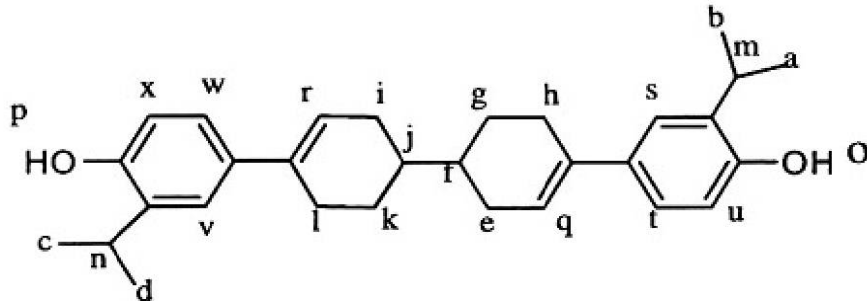


40

化合物 2

【 0 0 4 6 】

【化 1 4】



10

化合物 8

【実施例 2】

【0047】

上記参考例 2 で得られた、4, 4'-ジ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 を 54.2 g、5%カーボン担持パラジウム触媒(含水率 50%品) 5.4 g、 α -メチルスチレン 117.8 g 及びテトラエチレングリコール 108.4 g を反応容器に(1 L 容量の 4 口フラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、昇温して、温度約 157 で 9 時間、脱水素反応を行った。反応終了後、反応終了混合物にメタノール 94.3 g を加え、21 において濾過して、触媒を徐いた。次いで、この触媒を濾過した溶液を、温度 130 まで加温して、溶媒を一部留去し濃縮した後、これにトルエン、メチルイソブチルケトンを加え、次いで水を加えて、80 において水洗後、水層を分離した。得られた油相を内温 127 まで濃縮し、これにトルエンを加えた後、17 まで冷却して、析出した結晶を濾過、乾燥して、純度 96.6% (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 3, 3', 3', 3'-ジイソプロピル-4, 4', 4', 4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル(化合物 9) 39.7 g を白色固体として得た。原料 4, 4'-ジ(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 に対する収率は 73.3 モル%であった。

20

【0048】

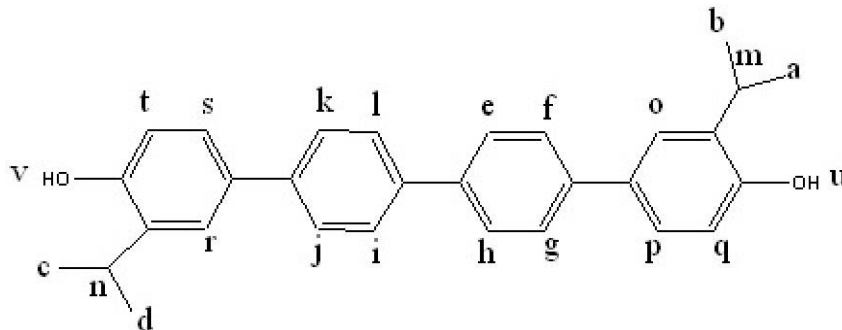
融点: 230.5 (示差熱分析法)

分子量: 422 (M^+) (質量分析法)プロトン NMR 分析 (400 MHz、溶媒 DMSO-d₆)

30

【0049】

【化 1 5】



40

化合物 9

【0050】

δ (ppm)	帰属	シグナル	プロトン数
1.24~1.26	a~d	d	12
7.66~7.69	e~l	d	8
7.72~7.75		d	
3.27~3.30	m~n	m	2
6.90~6.92	o~t	d	6
7.35~7.38		d	
7.46		s	
9.51	u~v	s	2

10

【 0 0 5 1 】

〔 参考例 3 〕

4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 の合成 (化合物 1 0) ;

4, 4, 4', 4' - テトラ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサン (化合物 3) 2 9 5 . 1 g、テトラエチレングリコール 4 0 1 . 5 g 及び 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 5 . 0 g を反応容器 (2 L 容量 4 つ口フラスコ) に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、反応容器内圧を約 3 Kpa の減圧とし、温度 1 9 9 で 2 時間 3 0 分熱分解反応を行った。

20

反応終了後、得られた反応混合物に純水 2 0 0 g と 5 0 % 酢酸水溶液を加えて、P H 6 程度に中和して、スラリーを得た。

このようにして得られた上記スラリー液にメタノール 3 3 2 g を加え、晶析し、次いで濾過を行って、黄色固体を 1 3 1 . 2 g を得た。

次いで、1 0 0 0 m l の四つ口フラスコに、得られた黄色固体 1 3 1 . 2 g と水 5 2 4 g を仕込み、実施例 1 と同様にして、純度 9 8 . 9 % (高速液体クロマトグラフィー分析による) の 4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 (式 1 0 の化合物) 1 1 2 . 3 g を黄色固体として得た。

原料の 4, 4, 4', 4' - テトラ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキサンに対する収率は 8 4 . 5 モル % であった。

30

【 0 0 5 2 】

融点 : 2 3 3 (示差熱分析法)

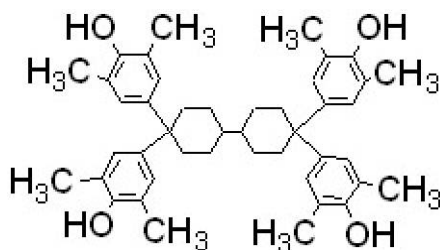
分子量 : 4 0 3 (M + H) ⁺ (質量分析法)

プロトン N M R 分析 (4 0 0 M H z、溶媒 DMSO-d)

(ppm) : 2.12(s, 12H, a ~ d), 1.27 ~ 2.43(m, 14H, e ~ l), 5.95(s, 2H, m ~ n), 6.94(s, 4H, o ~ r), 8.10(s, 2H, s ~ t)

【 0 0 5 3 】

【 化 1 6 】

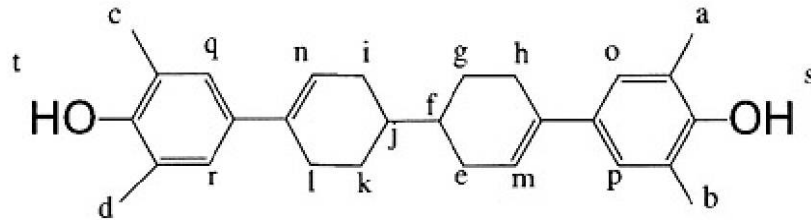


40

化合物 3

【 0 0 5 4 】

【化 17】



10

化合物 10

【実施例 3】

【0055】

上記参考例 3 で得られた、4,4'-ジ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 を 50.0 g、5%カーボン担持パラジウム触媒(含水率 50%品) 5.0 g、 α -メチルスチレン 117.5 g 及びテトラエチレングリコール 100.0 g を反応容器に(2 L 容量の 4 つ口フラスコ)に仕込み、反応容器内を窒素置換した後、昇温して、温度約 161 で 6 時間、脱水素反応を行った。反応終了後の原料 4,4'-ジ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 に対する目的物の反応収率は、92.7 モル%(高速液体クロマトグラフィー分析による)であった。

20

次いで、反応終了混合物にテトラヒドロフラン 750.0 g を加え、63 において濾過して、触媒を徐いた。さらに、この触媒を濾過した溶液を、温度 94 まで加温して、溶媒を一部留去した後、24 まで冷却し、析出した結晶を濾過、乾燥して、純度 99.7%(高速液体クロマトグラフィー分析による)の目的物である 3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシ-P-クォーターフェニル(化合物 11) 39.4 g を淡黄色白色固体として得た。原料 4,4'-ジ(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ビスクロヘキセン-3 に対する収率は 81.0 モル%であった。

【0056】

融点: 265.5 (示差熱分析法)

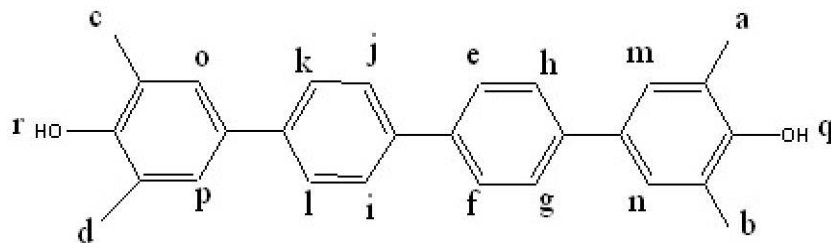
分子量: 394 (M^+) (質量分析法)

プロトン NMR 分析(400 MHz、溶媒 DMSO-d₆)

30

【0057】

【化 18】



40

化合物 11

【0058】

δ (ppm)	帰属	シグナル	プロトン数
2.25	a~d	s	12
7.66~7.68	e~l	d	8
7.72~7.74		d	
7.30	m~p	s	4
8.38	q~r	s	2

【 0 0 5 9 】

10

〔 製法比較例 1 〕

3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニルの合成 ;

実施例 3 において、テトラエチレングリコール 100.0 g に替えてクメン 100.0 g を使用した以外は、実施例 3 と同様にして、脱水素反応を行った。反応終了後の原料 4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 に対する目的物の反応収率は 10.2 モル % (高速液体クロマトグラフィー分析による) であった。

【 0 0 6 0 】

20

〔 製法比較例 2 〕

3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニルの合成 ;

実施例 3 において、テトラエチレングリコール 100.0 g に替えてジフェニルエーテル 100.0 g を使用した以外は、実施例 3 と同様にして、脱水素反応を行った。反応終了後の原料 4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 に対する目的物の反応収率は 33.4 モル % (高速液体クロマトグラフィー分析による) であった。

【 0 0 6 1 】

〔 製法比較例 3 〕

30

3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - P - クォーターフェニルの合成 ;

実施例 3 において、テトラエチレングリコール 100.0 g に替えて N, N - ジメチルホルムアミド 100.0 g を使用し、反応温度を約 161 に替えて 150 とした以外は、実施例 3 と同様にして、脱水素反応を行った。反応終了後の原料 4, 4' - ジ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ビシクロヘキセン - 3 に対する目的物の反応収率は 60.8 モル % (高速液体クロマトグラフィー分析による) であった。

フロントページの続き

(72)発明者 大野 裕康

和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内

審査官 宮田 和彦

(56)参考文献 特開平9-043873(JP,A)

特開平9-043882(JP,A)

REBMANN,A. et al, Synthesis, EPR spectroscopy and voltammetry of a p-quaterphenyl biradical/Quinone, Journal of Chemical Research, Synopses, 1996年, No.7, p.318-319

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 39/15

C07C 37/06

CA/REGISTRY(STN)