

高分子性酸化防止剤の合成およびその安定効果

隅 田 弘* 細 川 幸 雄*
北 西 正 寛* 新 谷 彰*

Syntheses of Polymeric Antioxidants and their Stabilization Effects

by

Hiroshi SUDA, Yukio HOSOKAWA, Masahiro KITANISHI, and Akira SHINTANI

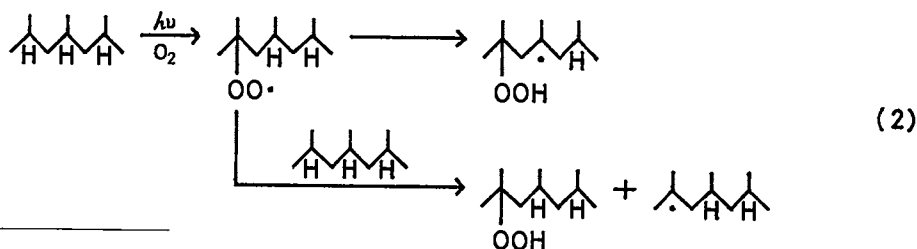
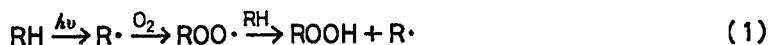
Two antioxidants were prepared with a view to improve the volatile and migrating characters of usual one and to extend the stabilizing abilities of them. One of them is the dimer type of phenolic antioxidants connected to β -cyanpropionaldehyde, 4,4-bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)butyronitrile (I), and the other is a polymer type, poly(3,5-di-*iso*-propyl-4-hydroxystyrene) (II).

Their stabilizing abilities for polypropylene were evaluated by the measurement of the absorption volume of oxygen on sample films during the oxidation of them in an atmosphere of oxygen at 170~180°C.

On the comparison with absorption curves, the film containing 0.5% of I gave the best result. In spite of the polymeric antioxidant, the stabilizing ability of II, having *iso*-propyl groups at both *o*-positions of phenolic hydroxy group, was inferior to that of I which has lower molecular weight and has *t*-butyls at corresponding positions. Though there may be many factors on this result, it may be said that the molecular structure is more important for stabilizing ability of phenolic antioxidants than the molecular weight.

1. 緒 言

高分子物質の変質・劣化は酸素と紫外線による自動酸化，酸素と熱による自動酸化，および酸素と遷移金属による酸化などが主な原因である。ポリプロピレンのセグメントを模して合成した 2,4,6-トリメチルヘプタンの光による酸化は NEIMAN¹⁾ によれば (1)式，VAN SICKLE²⁾ によれば (2)式の経過をたどる。



*工業化学科

いずれにしてもラジカルを生じ、これがヒドロペルオキシドと新しいラジカルとなり、ヒドロペルオキシドは分解・切断され、新ラジカルは同じ反応の活性中心となる。高分子の種類が異なれば当然別の反応が起こるのであろうが、本質的には同様な経過をたどって酸化が進行するようである。したがって酸化防止剤には、酸化を誘発する光のエネルギーを吸収して不活性化する作用か、または生成したラジカルをすみやかに捕捉して安定化する作用が要求される。

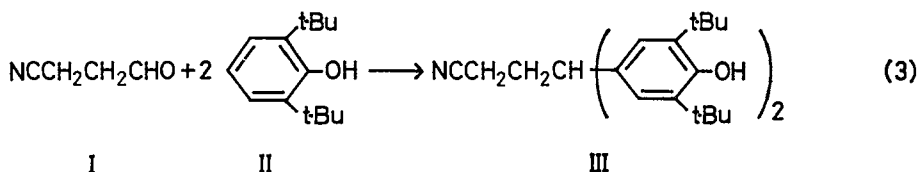
ラジカル捕獲剤としての酸化防止剤は構造上フェノール誘導体、芳香族アミン系化合物、およびホスファイト類に大別され、特にフェノール系酸化防止剤は毒性や帯色性が小さい利点があり、フェノール性水酸基の両オルト位に *t*-ブチル基のような分枝したアルキル基を持つヒンダードフェノールで、パラ位に低級直鎖状のアルキル基を有する場合、その防止効果が大きいとされている。

工業的には 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールや 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなどが用いられている³⁾が、これらは低分子量化合物であるため、高分子物質の成形加工の過程で揮発性、移行性を示して不均一に分布するので、全体的な保護・防止の効果が期待されない。一方ヒンダードフェノールのポリエチレンに対する酸化防止能力は、フェノール核体よりも二核体の方が大きいことが報告されており⁴⁾、酸化防止剤の分子量を大きくすることにより、揮発性・移行性を抑制し、酸化防止能力を増大させる二重の効果が期待される。このような理由で酸化防止剤の分子量を大きくしたり⁵⁾、その単独または共重合体として保護しようとする高分子物質にブレンドしたり、直接被添加物と化学結合させるための酸化防止モノマーの合成が試みられている⁶⁾。

本報はそれ自身酸化防止能力を有する 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールと β -シアンプロピオンアルデヒドから、高分子性酸化防止剤の中間体である 4,4-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリルの合成、2,6-ジ-イソプロピルフェノールから 3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシスチレンを経て、高分子性酸化防止剤のポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシスチレン)の合成、およびこれらの酸化防止剤のポリプロピレンに対する酸化防止効果を、酸素吸収量測定法⁷⁾により検討した結果に関するものである。

2. 結果と考察

2-1 4,4-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリル(III)の合成



化合物IIIは構造の類似した 4,4-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリルの合成法⁸⁾に準じて、味の素社製の I と市販の II を酢酸溶媒中で濃硫酸を触媒として反応させ、59%の収率で白色固体として得た。mp 199~200.5°C。

ベンゼンを溶媒とする凝固点降下法による分子量は 475 を示し、化合物IIIに対する計算値 477.73 とよく一致している。図 1 はその赤外線吸収スペクトルである。

図 1 には 870 cm^{-1} に 1,2,3,5-四置換ベンゼン、1360~1390 cm^{-1} に *t*-ブチル基、2300 cm^{-1} にニトリル、および 3660 cm^{-1} にヒンダードフェノール性水酸基の各特性吸収が認められ、目的の化合物は合成されたものと思われる。

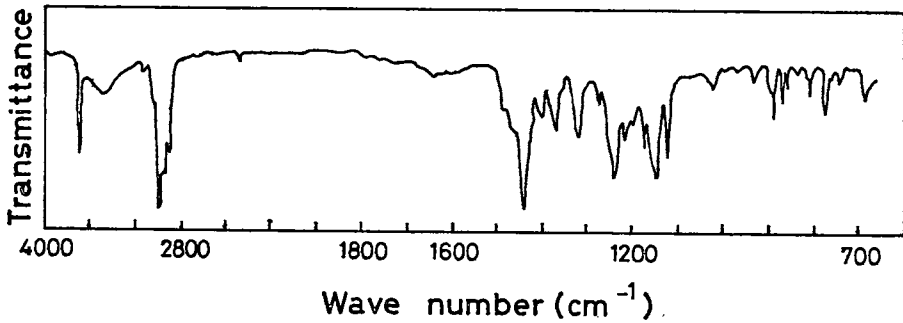
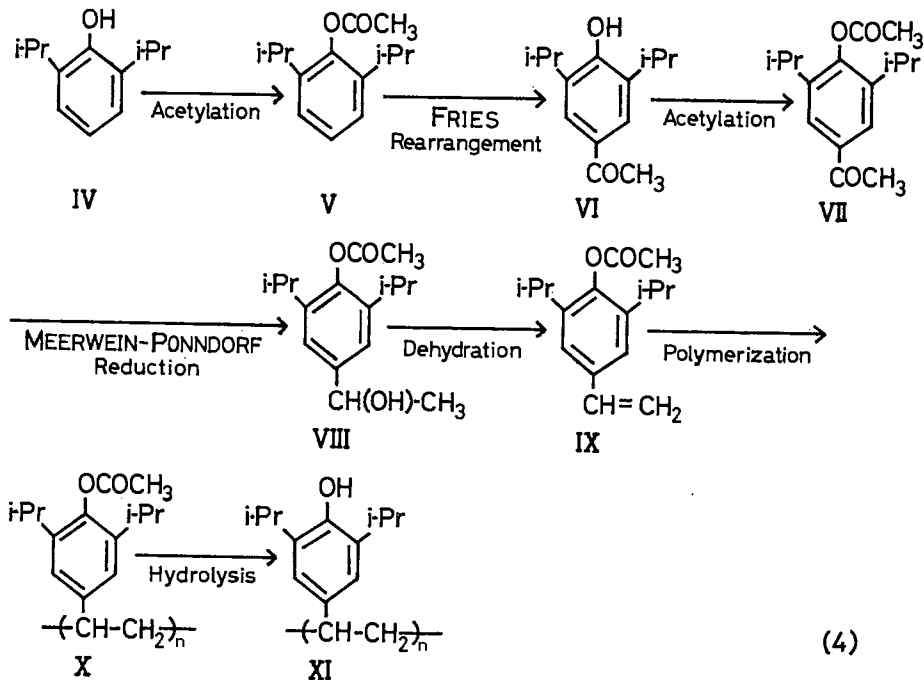


Fig. 1. Infrared spectrum of 4,4-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butyronitrile.

この化合物はこれをペンダントした高分子性酸化防止剤を最終目的物とする中間体である。しかし前記の 4,4-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリルが既に酸化防止剤として特許に出ていること、構造の類似した 4-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリルの合成法が報告されている⁹⁾こと、およびこの物質が新化合物であることなどを考慮して、一応この段階で高分子量化を打切り酸化防止効果を検討することにした。

2-2 高分子性酸化防止剤ポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシスチレン)(XI)の合成

前述のようにフェノール系酸化防止剤は水酸基の両オルト位に分枝したアルキル基があるとき大きな効果が期待されるが、水酸基は酸化防止効果を示すと同時に重合禁止作用も示すので、高分子性酸化防止剤とするためには、重合前に水酸基を保護して、重合の後再び元の水酸基に戻す必要があるとされていた。著者らは最初 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの水酸基をアセチル化によって保護しようと試みたが、かさ高い *t*-ブチル基の立体障害のためこれが不成功に終わったので *t*-ブチルよりは立体障



害の少ないイソプロピル基のついた2,6-ジ-イソプロピルフェノールを出発原料として、(4)式の経路でビニル基を導入し高分子化した。

2-2-1 3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシアセトフェノン (VI) の合成

化合物VIはFRIES転位により合成した^{10),11)}。まず2,6-ジ-イソプロピルフェノール(IV)を常法により無水酢酸とピリジン中でアセテートとし、ついでニトロベンゼンに溶解して無水塩化アルミニウムを作用させ、収率79%で固体状の目的物を得た。

図2(a)はIV、(b)は2,6-ジ-イソプロピルフェニルアセテート(V)、(c)はVIの赤外線吸収スペクトルである。

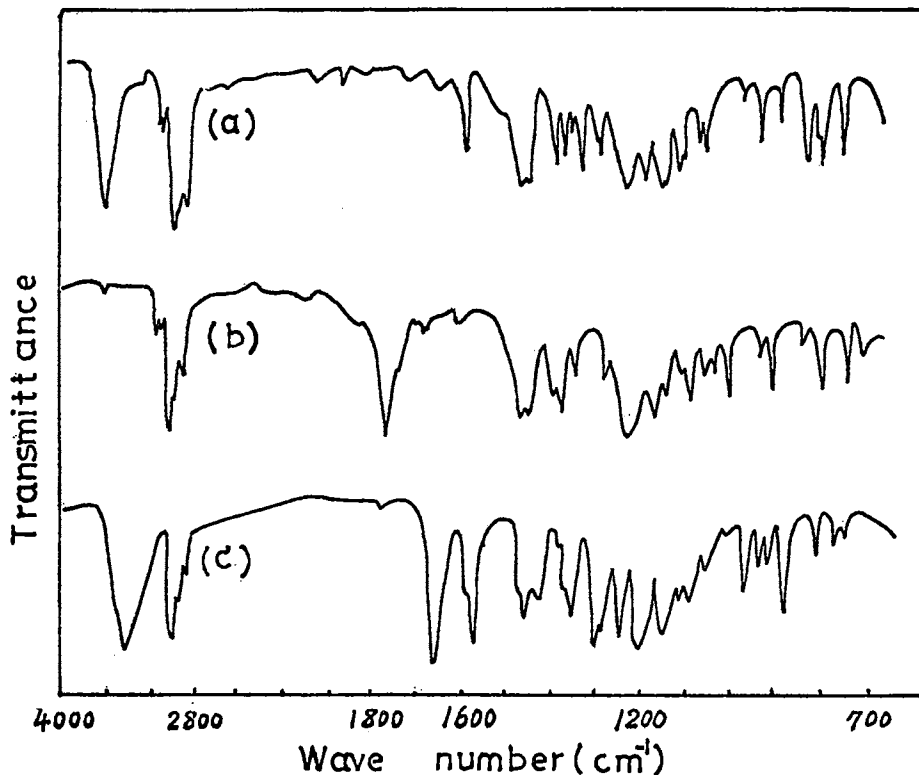


Fig. 2. Infrared spectra of (a) 2,6-di-iso-propylphenol, (b) 2,6-di-iso-propylphenyl acetate and (c) 3,5-di-iso-propyl-4-hydroxyacetophenone.

スペクトル(b)では 3580 cm^{-1} のフェノール性水酸基の特性吸収が消失し、新たに 1210 cm^{-1} と 1770 cm^{-1} にそれぞれエステル C-O と C=O の伸縮による吸収が生じた。そしてスペクトル(c)では 1660 cm^{-1} にケトンのカルボニル基、 3380 cm^{-1} に水酸基の特性吸収が認められる。

2-2-2 3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシフェニルメチルカルビノール (VIII) の合成

化合物VIをピリジン中で無水酢酸と反応させて3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシアセトフェノン(VII)とし、これのMEERWEIN-PONNDORF-VERLEYの還元法によってVIIIを合成した。アセトフェノンの還元には反応時間を短縮するため所定量の3倍のアルミニウムイソプロポキシドを用いた。

図3(a)はVII、(b)はVIIIの赤外線吸収スペクトルである。

スペクトル(b)では 1685 cm^{-1} のケトンのカルボニル基の特性吸収が消失し、 1765 cm^{-1} にエステル

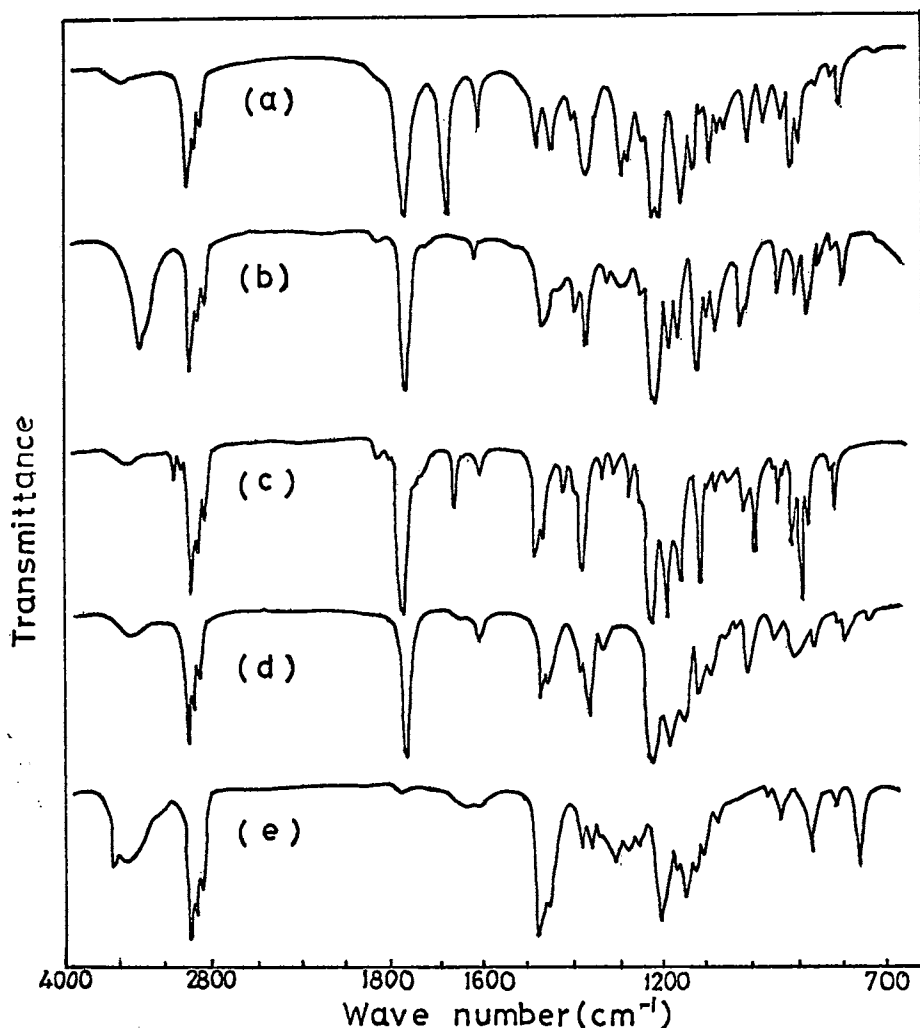


Fig. 3. Infrared spectra of (a) 3,5-di-iso-propyl-4-acetoxyacetophenone, (b) 3,5-di-iso-propyl-4-acetoxyphenylmethylcarbinol, (c) 3,5-di-iso-propyl-4-acetoxystyrene, (d) poly(3,5-di-iso-propyl-4-hydroxystyrene).

のカルボニル基, 3400 cm^{-1} に水酸基の特性吸収が認められる。

2-2-3 3,5-ジイソプロピル-4-アセトキシスチレン (IX) の合成

カルビノールを硫酸水素カリウムと加熱還流, 脱水^{(13), (14)}してIXを合成した。構造の確認は元素分析, 赤外線吸収スペクトル, NMR スペクトルで行なった。赤外線吸収スペクトルは図3(c)に示すように 3400 cm^{-1} の水酸基の特性吸収がほとんど消失し, 1640 cm^{-1} と 3100 cm^{-1} にビニル基による吸収が認められる。図4はアセトキシモノマーの NMR スペクトルである。

NMR スペクトルでは, $8.5\sim 8.9\tau$ のダブルットと $6.7\sim 7.5\tau$ のセプテットはそれぞれイソプロピル基のメチルプロトンとメチンプロトンに帰属され, 7.65τ のシングレットはアセトキシ基のメチルプロトンに, $3.0\sim 5.0\tau$ のシグナルはビニル基のプロトンに, 2.85τ のシングレットはベンゼン環の2ケのプロトンにそれぞれ帰属される。これらの結果から目的の3,5-ジイソプロピル-4-アセトキ

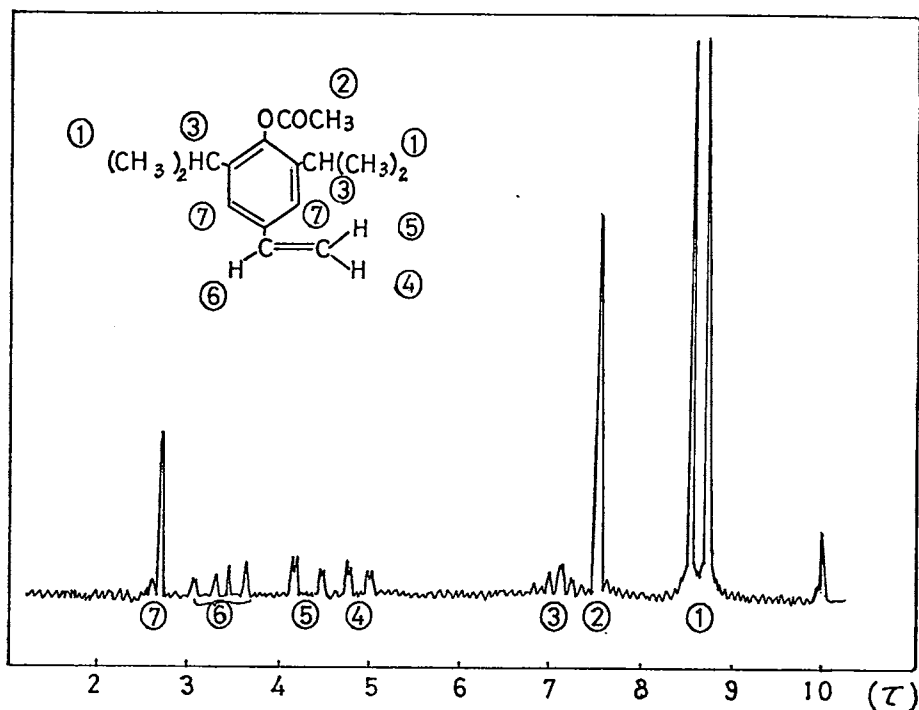


Fig. 4. NMR spectrum of 3,5-di-iso-propyl-4-acetoxystyrene.

シスチレンが得られたものと思われる。

2-2-4 ポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシチレン) (XI) の合成

アセトキシチレンを 80°C で開始剤にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN), 溶媒にトルエンを用いて窒素気流中で重合を行ない, 反応混合物を *n*-ヘキサン中に注ぐとポリマーは白色粉末状となり, トルエン溶液から *n*-ヘキサン中に再沈澱してポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシチレン) (X) を得た。図 3 (d) に示した X の赤外線吸収スペクトルには 1640 cm^{-1} と 3100 cm^{-1} のビニル基の吸収が認められない。

このアセトキシポリマー X を, 少量の水に溶解した水酸化ナトリウムを含むイソプロピルアルコール中でけん化して XI とした。図 3 (e) に示した加水分解ポリマーの赤外線吸収スペクトルでは, 1765 cm^{-1} のエステルカルボニル基の特性吸収が消失し, 3500 cm^{-1} に水酸基の吸収が認められる。

2-3 酸化防止能力の測定

フェノール二核体酸化防止剤 III と, 高分子性酸化防止剤 XI の所定量をそれぞれポリプロピレンにブレンドしたフィルムについて酸化防止効果を検討した。

試料フィルムは二核体の場合, 熱熔融の状態では混練した後, 熱プレスで加圧してフィルムとした。この方法では試料を大量に要すること, 仮に酸化防止剤に揮発性, 移行性が無かったとしても防止剤の低損失や均一な分布が期待されないこと, および加圧法ではうすいフィルムが出来にくいことなどを考慮して, 高分子性酸化防止剤の場合はポリプロピレンと共にテトラリンに溶解し, その溶液をガラス板上に広げて加熱により溶媒を除去してフィルムとした。これらのフィルムを $1\sim 2\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 程度に切断し, 試験片として使用した。

酸素吸収量の測定は RUSSELL ら¹⁵⁾ の使用したのと同じ装置を用いて行なった。結果を図 5 お

よび図6に示す。

図5と図6を比較すると二核体0.5%が非常に有効であることがわかる。これに対して高分子性酸化防止剤は3%でも目立つ程の効果が認められない。図6は図5より10度低温で酸素を吸収させてい

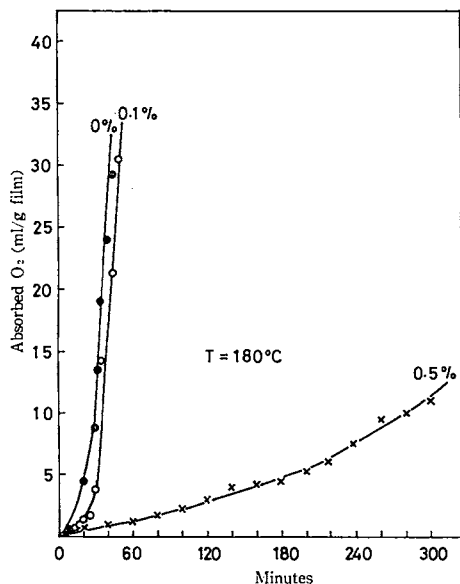


Fig. 5. Oxygen absorption curves for stabilized polypropylene by 4,4-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyronitrile.

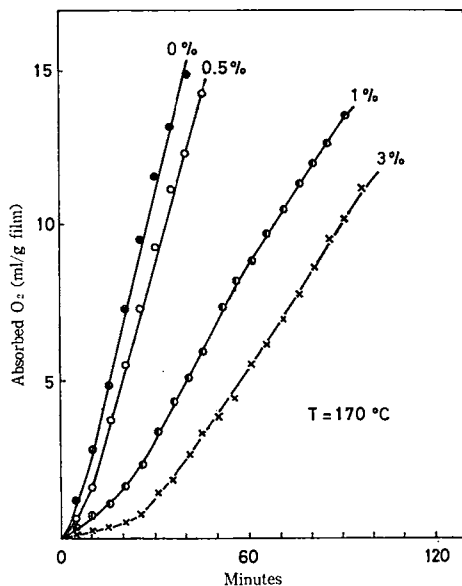


Fig. 6. Oxygen absorption curves for stabilized polypropylene by poly(3,5-di-iso-propyl-4-hydroxystyrene).

ること、高分子性酸化防止剤を用いていることなどを考慮すると、むしろ逆の結果が出たように見えるが、分子量の大きい方が有効であるのは構造単位が同じ場合であって、異種の化合物間ではこのかぎりではない。紫外線吸収剤としての酸化防止剤についても、高分子性酸化防止剤は同じタイプの低分子量のものよりも優れていたが、構造の異なる低分子量のものより劣っていたことから、紫外線吸収剤の酸化防止効果にとって分子構造が最も重要な因子で分子量がこれに次ぐ因子であろうと報告されている¹⁶⁾。著者らの場合も同じことがいえるであろう。水酸基の両オルト位の *t*-ブチル基からイソプロピル基への変化が、分子量が何倍かに増加した効果を上回る影響を与えているようである。また試料フィルム作成法の差も無視し得ない。溶液法によるフィルム作成は、少量の試料から均質なうすいフィルムを作りやすい反面、溶媒によっては難点が生ずる。ポリプロピレンのようにテトラリンのような高沸点の溶媒にだけ可溶な場合は、フィルム形成後溶媒を完全に除くまで長時間高温に保つため、この段階ですでに熱酸化が始まり誘導期の一部またはすべてが消費される可能性がある。

フェノール性酸化防止剤の効果は、水酸基の両オルト位がイソプロピル基であるよりも *t*-ブチル基の方が大きいらしいことは、著者らの結果からも推測されるが、より大きな効果を目指して高分子量化する際、水酸基の保護が不可欠であったため、*t*-ブチル基のついたフェノールではこの操作が非常に困難であった。少なくとも著者らがこの研究を行っていた時点では、水酸基の保護なしで重合は不可能とされていた。しかし、近年 Osawa ら¹⁶⁾はフェノール性水酸基をフリーのまま重合させ得るコバルト系開始剤を報告している。また加藤¹⁷⁾は *o*-, *m*-, *p*- ビニルフェノールのラジカル重合性について検討し、開始剤に AIBN を用いると *o*-ビニルフェノールを除いて他は正常なラジ

カル重合を行なうが、ベンゾイルペルオキシドでは全く重合しないことから、少なくとも炭素ラジカルで攻撃されると *m*-ビニルフェノールと *p*-ビニルフェノールは正常なラジカル重合挙動をとっている。そしてさらに 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 β -ビニルオキシエチルが、水酸基フリーのまま、スチレンや無水マレイン酸と AIBN により共重合することを示している。このようにフェノール性モノマーが、しかも *t*-ブチル基のついたものでも、水酸基フリーのまま AIBN によるラジカル重合の可能性が指摘されて、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを原料としてより有効な高分子性酸化防止剤がより容易に合成される見通しがついた。今後の成果が期待される。

3. 実 験

3-1 原料および試薬類

2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール および 2,6-ジ-イソプロピルフェノール：市販 1 級品をそのまま使用した。

β -シアンプロピオンアルデヒド¹⁸⁾：味の素社にてグルタミン酸の合成原料¹⁹⁾としてアクリロニトリルのオキシ法によって合成されたものを入手した。粗生成物は純度 83% の褐色の液体で減圧蒸留により bp 90.3°C/13 mmHg (文献値²⁰⁾ 84~85°C/5 mmHg) の留分として精製物を得た。このものの純度はガスクロマトグラフィから 97% であることが確かめられた。

ポリプロピレン：住友化学社製の添加物を加えていないものを使用した。

アルミニウムイソプロポキシド：27 g (1 mol) のアルミニウム箔を細かく切って 1 l の丸底フラスコにとり、300 ml の精製イソプロピルアルコールと 0.5 g の塩化第 2 水銀を加えて、湯浴上で湿気を避けながら加熱し、沸騰し始めた時 2 ml の四塩化炭素を加えて加熱を続ける。全体が灰色になり水素の発生が激しくなったら加熱を止めて冷水で冷やし、反応が静まれば再び湯浴上で加熱して、全部のアルミニウムが溶解するまで約 9 時間加熱攪拌を続ける。軽く減圧して過剰のイソプロピルアルコールを除いた後 bp 142~143°C/16 mmHg でアルミニウムイソプロポキシドを得る。

その他試薬類：いずれも市販品をそのまま、または必要に応じて常法により精製して使用した。

3-2 4,4-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチロニトリル (III) の合成

1.6 g (0.02 mol) の I と 15 g (0.075 mol) の II を 80 ml の氷酢酸に溶解し、15 ml の濃硫酸を滴下し、30°C で 3.5 時間攪拌する。反応終了後多量の氷水を加えて溶媒および触媒を水層とし、目的物を固体として析出させ、ろ別後リグロインで再結晶を繰返し、5.6 g (59%) の白色固体を得る。

元素分析	計算値 (C ₃₂ H ₄₇ NO ₂)	C 80.45 %	H 9.92 %	N 2.93 %
	測定値	C 80.57 %	H 9.90 %	N 2.80 %

3-3 高分子性酸化防止剤の合成

3-3-1 2,6-ジ-イソプロピルフェニルアセテート (V)

150 ml の精製ピリジンに 53.4 g (0.2 mol) の IV を溶解し、これに 36.8 g (0.36 mol) の無水酢酸を滴下する。この反応混合物を室温で 5 時間攪拌後水中に注ぐ、油層をエーテル抽出し、よく水洗して無水硫酸ナトリウムで脱水し、エーテル除去の後減圧蒸留で 56.5 g (86%) の目的物を得る。bp 128~129°C/16.5 mmHg。

3-3-2 3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシアセトフェノン (VI)

80 ml の精製ニトロベンゼンに 22 g (0.1 mol) の V を溶解し、これに 16 g (0.12 mol) の粉末状無水塩化アルミニウムを加える。この反応混合物を 30~50°C で 5 時間攪拌した後、室温で一昼夜放置

し、ついで氷上に注いで副生した塩酸を希釈する。加水分解されたアルミニウム錯体をエーテルで抽出し、このエーテル層をさらに10%水酸化ナトリウム水溶液で再抽出する。少量のニトロベンゼンを除くためエーテルで数回洗浄後、このアルカリ溶液を希塩酸で酸性にすると固体の生成物が析出する。石油エーテルで再結晶して15.2 g (69%)の目的物を得る。mp 95~96°C。

元素分析	計算値 (C ₁₄ H ₂₀ O ₂)	C 76.36 %	H 9.09 %
	測定値	C 76.29 %	H 9.09 %

3-3-3 3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシアセトフェノン (VII)

3-3-1の方法に従って、22 g (0.1 mol)のVIを12.2 g (0.12 mol)の無水酢酸と処理した。粗生成物を石油エーテルで再結晶して21.5 g (82%)の目的物を得た。mp 102~103°C。

元素分析	計算値 (C ₁₆ H ₂₂ O ₃)	C 73.28 %	H 8.40 %
	測定値	C 73.27 %	H 8.36 %

3-3-4 3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシフェニルメチルカルビノール (VIII)

300 mlの三口フラスコに150 mlの精製イソプロピルアルコールに16.3 g (0.08 mol)の精製アルミニウムイソプロポキシドと21.0 g (0.08 mol)のVIIを溶解した溶液をとる。還流冷却管をつけるが水を通さないで短い曲がったガラス管を用いてこの還流冷却管の上部にリービッヒ冷却管を接続する。毎分5~10滴の速さで溜出するようにこの反応混合物を蒸気浴上で加熱還流する。数時間後溜出液が2,4-ジ-ニトロフェニルヒドラジンによるアセトンのテストに陰性になったら過剰のイソプロピルアルコールを溜去する。残渣を冷却し、35 mlの濃塩酸を175 mlの水に希釈して作った希塩酸で加水分解する。反応混合物をエーテルで抽出し、水洗後無水硫酸ナトリウムで脱水、エーテル除去の後減圧蒸留してbp 122~126°C/0.01 mmHgの留分をとる。石油エーテルで再結晶して15.8 g (75%)の白色結晶を得た。mp 69°C。

3-3-5 3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシシチレン (IX)

先端に塩化カルシウム管のついた還流冷却管をつけた50 ml三口フラスコに26.4 g (0.1 mol)のVIIIと1 gの粉末状硫酸水素カリウムおよび0.5 gのハイドロキノンを入れ、180~190°Cで20~40分間攪拌、生成したモノマーを減圧蒸留する。bp 105~120°C/0.01 mmHg。蒸留直後に固化する粗生成物をメタノールで再結晶して17.1 g (70%)の目的物を得た。mp 84~85°C。

元素分析	計算値 (C ₁₆ H ₂₂ O ₂)	C 78.01 %	H 9.00 %
	測定値	C 78.30 %	H 9.09 %

3-3-6 ポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-アセトキシシチレン) (X)

4.0 gのIXを10 mlのトルエンに溶解し、0.02 gのAIBNを開始剤として、窒素気流中80°Cで6時間重合の後、反応混合物をn-ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させ、このトルエン溶液をn-ヘキサン中に注いで再沈澱し、減圧下室温で恒量まで乾燥する。収量3.1 g 重合率76.5%。

3-3-7 ポリ(3,5-ジ-イソプロピル-4-ヒドロキシシチレン) (XI)

1gのXと50 mlのイソプロピルアルコール中に少量の水と1gの水酸化ナトリウムを含む溶液を窒素気流中で4時間還流した後、反応混合物を水中に注ぐと加水分解されたポリマーが沈澱する。このトルエン溶液をn-ヘキサン中に注いで再沈澱させる。減圧下室温で恒量まで乾燥する。収量0.7 g。

3-4 合成酸化防止剤の安定化能力の測定

3-4-1 混練法による試料フィルムの作成

ポリプロピレン 30g に所定量のⅢを加えて 160~170°C で10分間練り合せ、これを 140°C に予熱したプレスにはさみ 190~200°C で10分間加圧してフィルムとする。その後室温で放冷して 120°C になった時水中に浸して急冷し、厚さ 0.2~0.3 mm のフィルムを得た。恒量まで減圧乾燥して試料とする。

3-4-2 溶液法による試料フィルムの作成

熱プレート上に水平にセットされた平らなガラス板上に、250 ml のテトラリン中に 5g のポリプロピレンと所定量のⅪを含む溶液を注ぎ、140~145°C で溶媒を蒸発させる。得られたフィルムの厚さは 0.05~0.06 mm であった。

3-4-3 酸素吸収量の測定

試料フィルムの細片 2g について、Ⅲにより安定化されたものは 180°C, Ⅺを加えたものは 170°C で酸化を行なった。装置は図7に示すように RUSSELL らが用いたもの

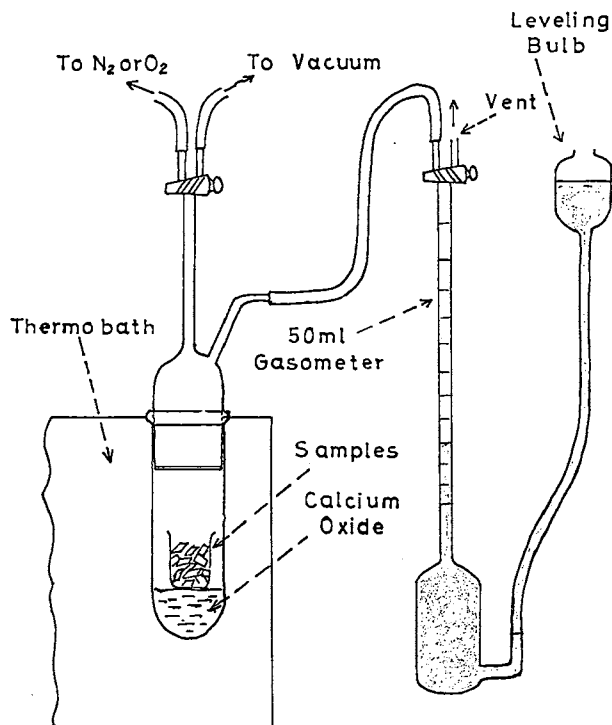


Fig. 7. Apparatus for oxidation studies.

と同じものを使用した。反応容器は脱気、窒素ガス充満を数回繰返し、最後に窒素ガスを満した状態で熱平衡にし、すみやかに脱気して酸素ガスを導入して、5分毎に酸素の消費量を測定する。

文 献

- 1) M. B. NEIMAN; *Aging and Stabilization of Polymers*, p. 9, Consultants Bureau (1965).
- 2) D. E. VAN SICKLE; *J. Org. Chem.*, **37**, 755 (1972).
- 3) 猿渡健市; 油化学, **14**, 687 (1965).
- 4) 吉田善一, 三好宏; 工化, **68**, 576 (1965).
- 5) 菅原誠, 寒川誠二, 石飛富夫, 池辺繁昭; 有機化合, **24**, 315 (1966).
- 6) F. BAYER A.-G.; Neth. Appl. 6515965 (1966); *Chem. Abst.*, **65**, 17151 (1966).
- 7) R. B. MESROBIAN and A. V. TOBOLSKY; *J. Polymer Sci.*, **2**, 463 (1947).
- 8) 味の素社; 日特許公, 昭40-15179 (1965); Brit. 974929 (1964); *Chem. Abst.*, **62**, 5232h (1965).
- 9) BELOSTOTSKAY and V. V. ERSHOV; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1964**, 765; *Chem. Abst.*, **61**, 2997c (1964).
- 10) D. S. TARBELL and P. E. FANTA; *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2167 (1943).
- 11) P. WEISS and J. B. NIEDERL; *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2141 (1947).
- 12) *Organic Reaction*, **2**, p. 178 (1944).

- 13) L. A. BROOKS ; *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1295 (1944).
- 14) R. W. STRASBURG, R. A. GREGG and C. WALLING ; *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2141 (1947).
- 15) C. A. RUSSELL and J. V. PASCALE ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 959 (1963).
- 16) Zenjiro OSAWA et al. ; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A5**, 275 (1971).
- 17) 加藤政雄 ; 高分子, **21**, 254 (1972).
- 18) Ajinomoto Co. Inc. ; U. S. 2978481 (1961) : *Chem. Abst.*, **55**, 15351f (1961) ; Brit. 910767 (1962) : *Chem. Abst.*, **58**, 7836b (1963).
- 19) 味の素社 ; 日特許公, 昭36-18213 (1961) : *Chem. Abst.*, **57**, 9952f (1962).
- 20) 加藤二郎, 若松八郎, 小松隆, 岩永良治, 吉田統一 ; 工化, **84**, 2142 (1961).

(昭和47年9月20日受理)