ブタジエンとシクロペンタジエンとの Diels-Alder 反応*

—3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロインデンの合成—

土田 詔一**, 吉本 聖***, 小川 雅弥**

Diels-Alder Reaction between Butadiene and Cyclopentadiene*

—Synthesis of 3 a, 4, 7, 7 a-Tetrahydroindene—

by Shoichi Tsuchida,** Kiyoshi Yoshimoto*** and Masaya Ogawa**

Summary : The synthesis of 3 a, 4, 7, 7 a-tetrahydroindene (THI) from butadiene and cyclopentadiene was investigated to improve the purity and the yield of the product by the use of polymerization inhibitors or solvents. Without the additives, substantial quantities of other dimers and higher polymers were obtained. In the presence of inhibitors the polymerization to higher polymers was suppressed to some extent and the yield of THI somewhat decreased. When some solvents were used, the reaction proceeded moderately and THI was obtained selectively in the dimers. In the case of ethyl-ether or ethanol, the purity and the yield of THI were about 80% and 38%, respectively.

1 緒 言

ブタジエン (BD と略す) とシクロペンタジエン (CP と略す) との Diels-Alder 反応によって二つの非共役二重結合を持つ 3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロインデンを合成した。異種ジエン間の Diels-Alder 反応については若干の研究^{1)~4)}があるが、一般に両ジエンが互にジエン体または親ジエン体になって反応するために多数の二量体が生成し、それらの生成物の一つを選択的に得ることは困難な問題である。

BD と CP との反応については Plate ら²⁾の研究があり、共二量体である 3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロインデンと 5-ビニル-2-ノルボルネンの合成法について述べ、前者を 210°C, 2 時間の反応条件で 22% 得ている。

本研究は上記の反応によってテトラヒドロインデンの収率を選択的に向上することを目的として反応温度、反応時間、重合禁止剤、溶剤の影響ならびに反応過程について検討したものである。

2 実 験

2.1 原料

BD は市販ボンベ入り製品を塩化カルシウムで脱水して用い、その純度は 99.8% であった。

CP は市販ジシクロペンタジエンを常法⁵⁾によって分解蒸留して作り、これを直ちに使用した。

重合禁止剤および溶剤は市販一級品を用いた。

2.2 反応操作

BD ならびに CP はドライアイス-メタノールの低温トラップで冷却液化させて捕集し、あらかじめ同じように冷却してお

いた内容 75 ml のステンレス製円筒容器に等モルずつ採取した。さらに、重合禁止剤あるいは溶剤を用いるときは、その所定量を同時に採取ひょう量して添加した。つぎにその容器をすみやかに内容 100 ml のステンレス製の電磁かくはん式オートクレープに入れ、所定の温度で所定時間反応させた。

反応終了後、放冷して室温になってから生成物を取り出し、未反応物ならびに溶剤などの低沸点物を留去し、続いて減圧蒸留によって二量体 (b.p. 40~90°C/66 mmHg), 三量体 (~120°C/10 mmHg) の各留分を取り、高重合体を残さとして分離した。二量体はガスクロマトグラフィーによって分析しピーク面積から各成分の含有率を求めた。さらに、精密蒸留または分取式ガスクロマトグラフィーによって各成分を単離して、その NMR および IR スペクトルなどから構造を確認した。

3 結果と考察

3.1 生成物の確認

一般に BD と CP との反応では次式に示した 4-ビニルシクロヘキセン (VCH), 1,5-シクロオクタジエン (COD), ジシクロペンタジエン (DCP), 5-ビニル-2-ノルボルネン (VNB), 3 a, 4, 7, 7 a-テトラヒドロインデン (THI) などの二量体の生成が予想される。

二量体留分のガスクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示した。図には 6 本のピークが現れ、前述の五つの予想生成物との

* 昭和 45 年 6 月 15 日受理

** 関西大学工学部応用化学科 (吹田市千里山) Department of Applied Chemistry, Kansai University (Suita, Osaka)

*** 鐘淵紡績株式会社防府合織工場 Kanegafuchi Boseki Co., Ltd.

関係を以下のようにして求めた。

1) 原料として CP 20.0 g を用いエチルエーテル 20.0 g, *p*-ベンゾキノン 1.0 g を添加し, 前述の反応操作と同様にしてオートクレーブ中で 200°C において 1 時間反応させた。生成物を蒸留して二量体 (b.p. 60~62°C/20 mmHg) 9.9 g を取り出しガスクロマトグラフィーで分析したところ 14.5% と 85.5% の組成を持つ 2 本のピークが現れた。それらの成分をガスクロマトグラフィーで同定すると Fig. 1 のピーク V と VI に一致した。さらに市販の DCP をガスクロマトグラフィーで分析すると 1 本のピークだけが現れ, 同定するとピーク VI に一致した。これらの結果と Simmons らや Alder らの報告^{6), 7)} とを比較してみると, ピーク V は *exo*-DCP, VI は *endo*-DCP であることが明らかになった。

2) つぎに, 原料として BD のみを用い前項と同じような条件で反応させた。その二量体生成物はガスクロマトグラフィーで 2 本のピークが現れ, それらに分取して NMR および IR スペクトルで分析したところ VCH と COD であることがわかった^{8), 9)}。この両化合物を標準試料としてガスクロマトグラフィーで同定した結果, Fig. 1 のピーク I は VCH, ピーク III は COD であることが確認された。

3) 上述の結果より残りのピーク II と IV は共二量体と考えられ, もとの二量体混合物からこの 2 成分に分取式ガスクロマト

Apparatus: Hitachi KGL-2 A
Detector: F.I.D. H_2 1.0 kg/cm²,
air 1.0 kg/cm²
Column: Silicone gum SE-30, 0.50
mm ϕ $\times$ 45 m
Temp.: 150°C, Carrier gas: N_2 1.5
kg/cm²

Fig. 1 An Example of Gas Chromatogram of the Dimer Fraction

Fig. 3 Effect of Reaction Temperature on the Yield of Products of BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) for 3hr

BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) for 3hr
Fig. 4 Content and Selectivity of THI vs. Reaction Temperature

グラフィーによって単離し, NMR および IR スペクトルを測定した。

ピーク II の成分の NMR スペクトルは Fig. 2 の上段に示したように VNB の各プロトンに矛盾なく帰属され¹⁰⁾, また IR スペクトルも VNB の特性吸収を示した。ピーク IV の NMR スペクトルは Fig. 2 の下段に示したように THI に相当し, その IR スペクトルもこれを支持した。

3.2 反応温度の影響

BD 16.4 g と CP 20.0 g を用い反応時間を 3 時間に保ち, 温度を 140~260°C に変えて反応させた。その結果を Fig. 3 と 4 に示した。

Fig. 3 の上段は全体の反応生成物について示したもので, 温度の上昇とともに二量体, 三量体, 高重合体と順次増加してゆく。二量体は 190°C ぐらいから急に減少し, 260°C ではすべて固体状の高重合体になった。

Fig. 3 の下段は二量体のおもな成分を示したもので, 温度の上昇とともに DCP, VNB, THI の順に生成する。220°C 付近においては, DCP と VNB はほとんど消失し, THI の収率は約 24% の最高値に達した。VCH は 230°C 以下では 4% ぐらいであり, COD は 1% 以下であった。

また Fig. 4 に示したように THI の反応原料に対する選択

Apparatus: JEOL JNM-3H-60 (60 Mc)
Solvent: CCl_4 Temp.: 22°C

Fig. 2 NMR Spectra of VNB (peak II) and THI (peak IV)

率、二量体中の含有率は温度の上昇にともなう増加し、それぞれ210°C、230°Cで最高値を示した。

3.3 反応時間の影響

前項において THI の収率が最高に近かった反応温度 230°C で、反応時間を 0.5~3 時間の範囲に変えて反応させた。その結果を Fig. 5 と 6 に示した。

二量体は 1 時間ぐらいいまで増加したが、それ以上になると減少し、3 時間においては

Fig. 5 Effect of Reaction Time on the Yield of Products of BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) at 230°C

BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) at 230°C

Fig. 6 Content and Selectivity of THI vs. Reaction Time

高重合体が最も多くなった。二量体中の各成分の生成は 1 時間以上になると THI が多くなり、VCH, VNB, DCP の順になった。THI の選択率は 1 時間で最高になったが、含有率は 3 時間のときが最もよかった。

また、同じ反応温度において、CP の代わりに DCP を用いて BD と 3 時間反応させた。その結果は CP を用いた場合の 0.5 時間の反応結果に相当し、THI の収率、選択率、含有率はおおの 13%, 17%, 40% であった。

以上の結果から添加剤を用いない反応における THI の最適合成条件は 230°C、1 時間であって、収率は約 32% であるが副生成物が多くでき、その大部分は三量体、高重合体であった。

3.4 反応過程

BD と CP の反応は BD のみの反応 [式(1), (2)] による VCH と COD の生成^{9),10)}、CP のみの反応 [式(3)] による DCP の生成、および両者の共二量化の反応 [式(4), (5)] による VNB と THI の生成の競争反応である。前述の反応温度を変えて行なった実験結果から低温では DCP の生成が顕著で次いで VNB が生成する。両者はいずれも CP がジエン体として反応したもので CP が BD よりもジエン体として反応しやすいことを示している。このことはベンゾキノンなどに対する BD および CP の反応についても認められている^{12),13)}。

一方 BD をジエン体とする反応生成物である THI の生成は低温では困難であるが高温になるほど増加し、あたかも VNB

の減少に応じて増えているようである。このことは VNB がエンドメチレン型の立体的にかなりのひずみを持つ構造で O. Schmidt 則によって結合が切れて異性化と思われる、Plate ら²⁾は VNB から THI への異性化が式(6)の過程によって起こることを示唆している。

また Dahmen ら¹¹⁾もイソプレンと CP との反応による共二量体の異性化をイオン反応機構で式(6)と同様な過程によって説明している。

また、DCP を用いた反応においても VNB や THI が生成することから、反応初期に生成した DCP が迅速に減少するのは三量体を経て高重合体になる以外にかなりの程度に逆反応が起こり単量体になるものと考えられる。原料として DCP を用いた反応では CP を用いた反応より過酷な条件が必要となったが、これは DCP の分解が困難でかなりのエネルギーを要するためと思われる¹⁴⁾。

3.5 重合禁止剤の影響

前述の反応において最適条件でもなお副生成物として三量体、高重合体が多いので、それらを抑制し THI の収率の向上を計った。230°C、3 時間の反応条件で 4 種の重合禁止剤についてその添加効果を検討し結果を Table 1 に示した。

無添加における同等条件と比較すると高重合体の生成は抑制され二量体は増加した。しかしながら THI の収率、選択率、含有率は減少しその他の二量体が増加した。したがって重合禁

Table 1 Effect of Inhibitors in Codimerization
Reaction Conditions: 230°C, 3hr BD/CP
: 1.00 (molar ratio), 16.4 g/20.0 g

Inhibitor (1.0 g)	Yield of Products (%)			THI (%)		
	Dimer	Trimer	High Polymer	Yield	Selectivity	Content in Dimer
None*	43.7	27.5	21.4	32.2	34.8	73.8
None	26.9	22.5	37.7	22.9	26.3	85.0
Picric Acid	32.7	16.5	30.5	16.3	20.4	49.8
Catechol	36.5	26.9	29.7	17.4	18.7	47.7
Diethylamine	46.2	21.4	24.2	20.6	22.5	44.6
p-Benzoquinone	28.8	28.3	31.9	22.8	25.7	79.3

* Reaction time: 1hr (Optimum condition in the absence of additive)

Table 2 Effect of Solvents in Codimerization
Reaction Conditions: 230°C, 3hr BD/CP : 1.00 (molar ratio), 8.6 g/10.5 g

Solvent (19.1 g)	Yield of Products (%)			THI (%)		
	Dimer	Trimer	High Polymer	Yield	Selectivity	Content in Dimer
Acetone	27.8	26.7	33.5	23.1	26.2	83.0
n-Hexane	29.8	26.2	27.2	26.4	31.8	88.6
Cyclohexane	28.8	25.1	30.4	27.0	32.0	93.8
n-Heptane	30.5	28.8	31.4	28.7	31.6	94.0
Methanol	40.8	22.0	29.9	35.7	38.5	87.4
Ethanol	46.6	27.7	23.6	36.8	37.6	79.0
Tetrahydrofuran	41.2	26.0	32.8	37.0	37.0	89.7
Ethylether	47.6	22.0	26.2	37.8	39.4	79.3

Fig. 7 Effect of Reaction Time on the Yield of Products of BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of *p*-Benzoquinone (2.7%) at 230°C

Fig. 9 Effect of Reaction Time on the Yield of Products of BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of Ethylether (50.0%) at 230°C

Fig. 11 Effect of Reaction Time on the Yield of Products of BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of Ethanol (50.0%) at 230°C

BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of *p*-Benzoquinone (2.7%) at 230°C

Fig. 8 Content and Selectivity of THI vs. Reaction Time

BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of Ethylether (50.0%) at 230°C

Fig. 10 Content and Selectivity of THI vs. Reaction Time

BD-CP Reaction (molar ratio 1.00) in the Presence of Ethanol (50.0%) at 230°C

Fig. 12 Content and Selectivity of THI vs. Reaction Time

止剤による高重合体の抑制効果は認められたが, THI の選択的な収率向上にはかえって逆効果が認められた。

つぎに THI の収率が比較的良好であった *p*-ベンゾキノンについて反応時間の影響を検討し, その結果を Fig. 7 と 8 に示した。

THI は 2 時間で最高の収率 29% に達し, 無添加の場合と近似した値となった。選択率は 0.5~2 時間でほぼ一定で 30% ぐらいになり, 含有率は時間とともに増加した。

3.6 溶剤の影響

重合禁止剤と同様の目的で 8 種の溶剤について, その添加効果を検討し結果を Table 2 に示した。

溶剤の使用は一般に高重合体を抑制し, 二量体の収率を増加させた, さらに重合禁止剤の場合と異なり THI の収率をも増加させた。とくにエーテル, アルコール類は THI の収率向上に及ぼす効果が顕著であった。また, *n*-ヘプタン, シクロヘキサンでは収率は低かったが二量体中の THI の含有率は高く 94% を示した。

つぎに THI の収率の良好であったエチルエーテルおよびエタノールを添加し, 反応時間を変えて行なった結果を Fig. 9 ~12 に示した。

エチルエーテル, エタノールの両者とも二量体および二量体各成分の収率は約 1 時間で一定値に達し, 二量体の収率はそれぞれ 50%, 40%, THI のそれは 38%, 36% を示した。また THI の選択率も 40% ぐらいを示し, したがって THI の収率および選択率は反応時間が 1~3 時間の範囲であれば良いことが認められた。一方, 二量体中の含有率は 1 時間以上では両者とも 77% 以上になった。このように溶剤の使用は一般に反応速度がおそくなるので高重合物の生成が抑制され, 二量体の相対的増加をきたすがとくにアルコール, エーテルにおいては高重合体の生成が, 二量体の生成に比して強く抑制されていることから重合過程の活性種がこれらの溶剤によって活性を抑制されるものと考えられる。

4 総 括

1) BD と CP との Diels-Alder 反応を行なうと DCP, VNB, THI の順に生成してゆき, 少量の VCH, COD ならびに多量の三量体と高重合体を生成する。

2) 二量体中の THI の含有率は反応条件が過酷になるにつれて増加し, 230°C, 1~3 時間においては重合禁止剤の一部を除いて 74~94% の範囲であり, 溶剤として *n*-ヘプタン, シ

クロヘキサンを用いたとき最高値を示した。

3) 添加剤を用いないときの THI の合成条件は反応温度 230°C, 反応時間 1 時間が良く, 収率は 32% に達した。

4) 重合禁止剤を用いると一般に高重合体の生成は抑制されたが, THI の収率向上には寄与せず, *p*-ベンゾキノンを用いて 230°C で 2 時間反応させたときが最も良く, 収率は 29% であった。

5) 溶剤としてエチルエーテル, テトラヒドロフラン, エタノール, メタノールを用いて 230°C で 1~3 時間反応させたものは収率 36~38%, 選択率 37~41% であり最も良好であった。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年會にて一部講演)

本研究を行なうに当り種々御援助を賜った三菱油化株式会社に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) Dahmen, E.A.M.F., Laarse, J.D., *Z. Anal. Chem.*, **164**, 37 (1958).
- 2) Plate, A.F., Belikova, N.A., *J. Gen. Chem. USSR*, **30**,

3902, 3910 (1960); **31**, 124 (1961).

- 3) Булычев, В.П., Лавровский, К.П., Румищев, А.Н. НЕФТЕХИМИЯ, **6**, 690 (1966).
- 4) U.S. 2,752,403 (1956); *Chem. Abst.*, **51**, 1261 (1957).
- 5) *Org. Synth.*, **32**, 41 (1952).
- 6) Simmons, H.E., Blanchard, F.P., Smith, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1347 (1964).
- 7) Alder, K., Stein, G., *Angew. Chem.*, **47**, 837 (1934).
- 8) Varian Associates, "High Resolution NMR Spectra Catalog", Vol. 1, 210 (1962); Vol. 1, 511 (1963).
- 9) Reed, H.W.B., *J. Chem. Soc.*, 685 (1951); Vogel, E., *Ann.*, **615**, 1 (1958).
- 10) Emsley, J.W., Feeney, J., "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 2, 710, 1115 (1966) Pergamon Press.
- 11) Ziegler, K., Wilms, H., *Angew. Chem.*, **59 A**, 177 (1947); *Ann.*, **567**, 1 (1950).
- 12) Wassermann, A., "Diels-Alder Reactions", **52**, 90 (1965) Elsevier Pub.
- 13) Sauer, J., Lang, D., Mielert, A., *Angew. Chem.*, **74**, 352 (1962).
- 14) 三津橋秀, 化学と工業, **21**, 1407 (1968).

国内ニュース

石油化学に「設備休戦」機運 大型ナフサクラッカーの次期建設計画に対する石油化学協調懇談会政策委員会の調整は、ほとんど進展していないが、生産業界内部には本年 7~8 月ごろから石油化学製品に限らず全体として需要の伸びが鈍化、在庫がふえはじめていることから、次期大型化計画の実施は急ぐ必要がないとの意見が強まり、昭和 48 年度のエチレン需要をベースとする設備の新増設は見合わせる「設備休戦」の動きが台頭している。経済の急成長に支えられて昭和 40 年から膨張に膨張を重ねてきた石油化学工業も、自動車、弱電器、合成繊維工業の停滞とも関連して一種の「再省期」を迎えたのは事実のようで、過度の需要増を基礎にした設備の新増設はこの際避けるべきだとの主張が背景になっている。石油化学の生産業界内部にこうした自省ムードが高まってきたのは各種誘導製品の販売価格の値下がりにはなはだしく企業収益力が低下していることが原因とみられている。一連の生産規模が拡大すればそれにとまって誘導品の生産計画が需要とは別なファクターでたてられ、実施されるのは避けられない傾向で、その結果販売競争が激化、石油化学のスケールメリットがほとんど値下げの形で霧消しているのが現実である。また今後、設備の新増設に要する設備資金も公害防止の徹底、その他によっていっそう巨額になると予想されており、資金効果の面からも安易な投資は許されない環境になっている。このため次期大型化計画を通産省に説

明した生産各社も、最近ではその実施にきわめて慎重で、今後の経済動向を見定めた上で決定しても遅くはない、との意向が支配的になりつつある。(化工日報 10/21)

石油化学の公害防止投資 57% 増——通産省調べ——
通産省は公害防止対策の一環として、このほど関係業界の産業公害防止投資の状況を調査したが、石油化学は 45 年に 91 億円を予定し、前年伸び率は 57.2% と今回調査の平均 30% を大きく上回っている。この調査は、公害型業種といわれる火力発電、鉄鋼、石油精製、石油化学、鋁業、非鉄金属、紙パルプに加え、ガス、一般化学、繊維など 12 業種を対象にしたが、44 年の投資計画は 1,067 億円で、このうち公害型業種は 903 億円と大きなウエイトを占め、石油化学は 58 億円、一般化学は 52 億円となっている。また 45 年の計画では、総合計が 1,342 億円で、公害型業種計は 1,057 億円、石油化学は 91 億円、一般化学は 88 億円が予定されている。これを公害投資比率でみると、総平均が 44 年 5%, 45 年 5.8%, 石油化学はそれぞれ 4.1%, 5.8% のウエイトという。さらに、公害防止投資の部門としては、大気汚染関係が圧倒的で、44 年の実績は、大気汚染 707 億円(構成比 66%), 水質関係 263 億円(25%), その他 97 億円(9%)となっている。なお、45 年で業種別に投資額の大きいのは、鉄鋼 326 億円、火力発電 256 億円、石油精製 194 億円、鋁業・非鉄金属 129 億円、石油化学 91 億円、一般化学 88 億円、紙パルプ 62 億円、窯業(セメント含む) 51 億円、繊維 44 億円などである。(日刊化学経済 10/16)