に小さいことが認められた。これは四塩化エタンの活性水素が CA のカルボニル酸素と水素結合をつくり^{9),*6}, CA の求電子性が増大するためと考えられる。また既報で^{1,2)}, CA の β -炭素および 2-ehVE の末端炭素の電子密度が反応性に大きく影響することが認められている。これら極性効果を示す二つの事実から前記の同時付加の反応機構は可能性が少ない。

この反応と類似する Diels-Alder 反応について Wassermann

9) G. F. Zellhoefer, M. J. Copley, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1337 (1938).

*6 活性水素はベンゼン環や二重結合の π 電子を介して π 錯合体をつくり, また 2-ehVE のエーテル酸素との相互作用も考えられるので簡単に CA のカルボニル酸素との水素結合に基因すると説明することはできないが, その可能性は大きい。

は多くの反応機構を整理して, [I] のような同時付加により生じた環状錯合体を経過するか,あるいは [II] のような非環状錯合体を経過して反応は進行すると述べている¹⁰⁾。従って, 本反応は前

記のように同時付加機構の可能性が少ないので, 次式のように反応物の分極により生成した非環状錯合体 [II] が極めて早く閉環して生成物をつくるために, 見掛け上は同時付加となり, そのために同時付加機構と同様な溶媒効果を示すと推察される。

本研究に際し, 有益な討論をいただいた 岐阜大学工学部の 平林芳夫教授に感謝する。

10) A. Wassermann, "An. International. Symposium. on Organic Reaction Mechanism", (1964), Cork. Ireland.

シンナムアルデヒドとオレフィン類の 1,4-付加反応の反応速度に対する酸添加の影響^{*1}

(昭和 40 年 7 月 1 日 受理)

水田 政輝^{*2}・荒木 弘昭^{*2}・石井 義郎^{*3}

α, β -不飽和カルボニル化合物とオレフィン類とが酸の存在下で 1,4-付加反応してジヒドロビラン化合物を作る反応の機構を明白にするため, シンナムアルデヒドと種々のオレフィン類を酸の存在下で反応させ, 反応速度を測定した。その結果, オレフィン類のプロトン受容性が反応性に大きく影響した。すなわち酸の添加により, プロトン受容性の強いオレフィン類を使用したときは酸を添加しないとときと比較すると反応速度は減速し, 弱いものを使用すると加速することが判明した。

1 緒 言

著者らはさきに置換シンナムアルデヒドとオクチルビニルエーテルを 1,4-付加反応させ, 反応速度に対する置換基の影響をしらべ, その結果より α, β -不飽和カルボニル化合物とオレフィン類との 1,4-付加反応の反応機構を推論した¹⁾。さらにシンナムアルデヒドと種々のオレフィン類を 1,4-付加反応させ, 反応速度とオレフィン類の二重結合の電子密度との相関関係をしらべ, この推論を立証した²⁾。またシンナムアルデヒドと 2-エチルヘキシルビニルエーテルの 1,4-付加反応の反応速度に対する溶媒効果についても検討した³⁾。

本反応に類似せる Diels-Alder 反応の酸触媒反応については Wassermann の詳細な研究⁴⁾ および二, 三の報告⁵⁾ があるが,

α, β -不飽和カルボニル化合物とオレフィン類の酸触媒 1,4-付加反応については簡単な合成例⁶⁾ があるのみで反応機構については不明である。

本報は α, β -不飽和カルボニル化合物とオレフィン類との 1,4-付加反応に関する研究の一環として, シンナムアルデヒドと種々のオレフィン類すなわち, 2-エチルヘキシルビニルエーテル, マレイン酸ジイソプロピル, ケテンジ *n*-ブチルアセタール, 1-ドデセンおよび臭化アリルとの 1,4-付加反応に微量の酸を添加して, 紫外吸収スペクトルの測定値より反応速度を求め, その結果より反応機構を考察したものである。

2 実験および結果

2.1 試 薬

2.1.1 シンナムアルデヒド (CA) 市販品を減圧蒸留し, bp 135~138°C/25 mmHg の部分を使用した。紫外吸収スペクトルの測定値より求めた純度は 99% 以上である。

2.1.2 オレフィン類

(a) 2-エチルヘキシルビニルエーテル (2-ehVE)

酸水素油脂(株)製品に金属ナトリウムの小片を入れて減圧蒸留をくりかえして精製し, bp 70~72°C/21 mmHg の部分を使用した。ヨウ素価より求めた純度は 98% 以上である。

(b) マレイン酸ジイソプロピル (i-PM)

無水マレイン酸とイソプロピルアルコールより常法により合成し, 減圧蒸留をくり返して精製し, bp 111~111.5°C/11 mmHg

6) B. P. Geyer, R. H. Mortimer, U. S. P., 2, 514, 156 (1950).

*1 本報文を「 α, β -不飽和カルボニル化合物とオレフィン類との 1,4-付加反応に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Masateru MIZUTA, Hiroaki ARAKI 岐阜大学工学部工業化学科: 各務原市那加門前町。

*3 Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 水田, 石井, 工化, 66, 1442 (1963).

2) 水田, 加藤, 石井, 工化, 67, 1382 (1964).

3) 水田, 鈴木, 石井, 工化, 69, 77 (1966).

4) A. Wassermann, *J. Chem. Soc.*, 1942, 618; *ibid.*, 1942, 623; W. Rubin, H. Steiner, A. Wassermann, *ibid.*, 1949, 3046.

5) L. E. Gast, E. W. Bell, H. M. Teeter, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 33, 278 (1956); A. Rodgman, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* 18, 465 (1953).

の部分を使用した。ケン化価より求めた純度は99%以上である。また酸価は0.1以下である。

(c) ケテンジ *n*-ブチルアセタール (KDnBA)

Cassの方法⁷⁾で *n*-ブチルビニルエーテルを臭素化して得た臭化アセタールを使用して、McElvainの方法⁸⁾で合成した粗生成物を減圧蒸留し、bp 115~118°C/15 mmHgの部分を使用した。屈折率 $n_D^{30}=1.4412$ (文献値⁹⁾ $n_D^{30}=1.4415$) より、ほぼ純品と考えられる。

(d) 1-ドデセン (D-1)

市販品を窒素気流中で減圧蒸留し、bp 92~93°C/14 mmHgの部分を使用した。ヨウ素価より求めた純度は97%以上である。またガスクロマトグラフィーによりほぼ純品である事を確認した。

(e) 臭化アリル (AB)

市販品を蒸留し、bp 70°Cの部分を使用した。臭素価より求めた純度は99%以上である。

2.2 触媒

触媒として使用したモノクロル酢酸 (MCA) およびトリクロル酢酸 (TCA) は市販品 (片山化学) を十分乾燥して使用した。融点は63.0~63.5°C および 57.0~57.5°C である。

2.3 実験操作

既報¹⁾と同様の操作で反応させ、一定時間ごとに反応物をエタノールでうすめ⁴⁾、紫外吸収スペクトルを測定して、未変化のCAの量を検量線より求めた。

2.4 紫外吸収スペクトル

反応速度の測定に使用したCAの吸収帯は長波長側にある Intramolecular charge transfer band で¹⁰⁾、極大吸収波長は286 mμ、極大での分子吸光係数は 2.5×10^4 である。既報¹⁾で述べたようにこの吸収帯は検量線が直線となり Beer の法則に一致す

図1 (CA) および (CA)+(TCA) の検量線 (エタノール溶液)

○: (CA), ●: (CA)+(TCA) (1:1.56×10⁻³ モル比), ●: (CA)+(i-PM)+(TCA) (1:8.01×10⁻¹:4.66×10⁻³ モル比)

7) O. W. Cass, U.S.P., 2,433,890.

8) P. Johnson, H. M. Barnes, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 964 (1940).

9) L. Joginder, *J. Polymer. Sci.*, 41, 399 (1959).

*4 KDnBA はシクロヘキサンでうすめた。

10) K. Inuzuka, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 34, 1557 (1961).

る。しかしCAに酸を添加すると、この吸収帯の吸光度は減少し、完全にプロトン移動を受けて錯合体を形成すると、極大での分子吸光係数は 1.7×10^4 となる。しかし本実験で用いた範囲内の酸濃度ではその影響は小さく、また図1に示したように検量線も直線となり、Beerの法則に従う。

2.5 実験結果

1:0.8 モル比にしたCAと*i*-PMの混合物に一定量のTCAを加えて、170°Cで反応させた場合を例にとつて、反応時間 *t* に対してCAの残存量 [CA] と *i*-PMの残存量 [i-PM] の比の対数 $\log [CA]/[i-PM]$ をプロットすると図2が得られる。他のオレフィン類についても同様な結果が得られた。しかし直線性は酸が存在しない時に比較すると良好ではないが、一定酸濃度において、CAの減少速度すなわち反応速度は(1)式のように [CA] と [Olefin] の積に比例するとして計算すると最も良い結果が得られた。

図2 (CA)+(i-PM)+(TCA) (TCA濃度 (mol/l))

○: 0.057, ●: 0.011, ●: 0.066, ●: なし

$$-d[CA]/dt = k_2[CA][Olefin] \quad (1)$$

表1 (CA)+(Olefin)+(Acid) の反応速度定数

$k_2 \times 10^3 (\text{g/mol} \cdot \text{sec})$				
オレフィン類	反応温度 (°C)	触媒	酸濃度 (mol/kg)	反応速度定数 $k_2 \times 10^3$
<i>i</i> -PM	170	—	—	2.5 ± 0.2
"	"	TCA	0.006	0.6 ± 0.1
"	"	"	0.011	0.2 ± 0.03
"	"	"	0.057	≈ 0
K-DnBA	170	—	—	8.4 ± 0.3
"	"	TCA	0.006	4.6 ± 0.2
"	"	"	0.012	2.1 ± 0.2
"	"	"	0.056	1.8 ± 0.1
2-ehVE	"	—	—	6.3 ± 0.2
"	"	TCA	0.006	3.9 ± 0.3
"	"	"	0.011	2.2 ± 0.2
"	"	"	0.057	1.7 ± 0.1
"	150	—	—	2.1 ± 0.2
"	"	TCA	0.0015	1.3 ± 0.1
"	"	"	0.015	0.7 ± 0.1
"	"	MCA	0.015	1.2 ± 0.1
"	"	"	0.03	1.4 ± 0.1
"	"	"	0.045	1.5 ± 0.2
D-1	170	—	—	0.2 ± 0.04
"	"	TCA	0.014	0.3 ± 0.04
"	"	"	0.065	0.6 ± 0.1
"	"	"	0.13	2.8 ± 0.3
AB	"	—	—	1.3 ± 0.2
"	"	TCA	0.0076	1.5 ± 0.2
"	"	"	0.055	2.9 ± 0.2
"	"	"	0.10	4.5 ± 0.5
"	160	—	—	1.0 ± 0.1
"	"	TCA	0.009	1.3 ± 0.1
"	"	"	0.055	2.7 ± 0.3
"	"	"	0.10	3.9 ± 0.3
"	150	—	—	0.6 ± 0.1
"	"	TCA	0.008	0.9 ± 0.1
"	"	"	0.054	2.2 ± 0.2
"	"	"	0.10	3.4 ± 0.3

* 無添加

表1は 1:0.8 モル比にした*5 CA とオレフィン類に一定量の酸を加えて反応させ、1, 2, 3, 4, 6 および 8 時間ごとに未反応の CA の量を求め、(1)式により 2 次の反応速度定数を計算した結果をまとめて示したものである。

表1によれば、酸の添加により 2-ehVE, *i*-PM および KDnBA は反応速度が減少し、2-ehVE の MCA の場合をのぞけば酸濃度が大になるほど反応速度は小さくなる。一方、D-1 および AB は酸の添加により反応速度が増大し、酸濃度と比例して反応速度は増大する。最も反応率の大きい AB の場合について、TCA の濃度をかえ、反応温度を 150°C, 160°C および 170°C とし、2 次の反応速度定数 k_2 と酸濃度をプロットすると図 3 が得られ、各反応温度とも直線関係が得られる。これより (2) 式が成立することがわかる。

(2)式より 3 次の反応速度定数 k_3 (g²/mol²・sec) を

$$-d[CA]/dt = k_3[CA][AB][TCA] + k_0[CA][AB] \quad (2)$$

ただし k_0 は無添加の時の反応速度定数である。

計算すると、150°C では 5.0×10^2 , 160°C では 5.8×10^2 , 170°C では 6.4×10^2 となり、アレニウスプロットより活性化エネルギーの概算値を求めると 5.2 kcal/mol となる。なお無添加のときの活性化エネルギーは 17.9 kcal/mol である。

図3 (CA)+(AB)+(TCA) における反応速度定数 k_2 と酸濃度との関係

○: 170°C, ◐: 160°C, ●: 150°C

3 考 察

Wassermann らはこの反応と類似の Diels-Alder 反応で酸が触媒として有効であることを認め、酸触媒 Diels-Alder 反応の反応速度 v は (3) 式で表わされ、酸が親ジェン体の求電子性を

$$v = k_3 [\text{ジェン}] [\text{親ジェン}] [\text{酸}] \quad (3)$$

増大させるために反応が促進されると報告している。そして反応は下式のように進むと推定した⁴⁾。また二、三の研究者らも同様

D: ジェン, Di: 親ジェン体, HA: 酸

な結果を認めている⁹⁾。さらにブレンステッド酸のほかにもルイス酸でも同様な結果が報告されている¹¹⁾。

*5 AB と D-1 の場合は 1:1 モル比で反応させた。

本反応の場合は既報で報告した反応機構^{1,2)} および前記の酸触媒 Diels-Alder 反応の反応機構より推察すると、(7) のようにシンナムアルデヒドのカルボニル酸素と酸との間にプロトン移動がおき、錯合体 (CA $\cdots$ HA) が生成すれば、シンナムアルデヒドの求電子性が増大するから、反応は促進されると考えられる。し

かし (8) のビニルエーテルの例のように、酸とオレフィン類とが錯合体 (Ol $\cdots$ HA) を生成すれば、オレフィン類の二重結合の

電子密度が減少するため反応速度は減速すると考えられる。すなわち、反応物のプロトン受容性が大きく反応速度に影響すると推定される。反応物のプロトン受容体としての強さは $i\text{-PM} > \text{KDnBA} > 2\text{-ehVE} > \text{CA} > \text{AB}$ で D-1 はプロトン移動をほとんど受けないと考えられる¹²⁾。実験結果も $i\text{-PM}$, KDnBA および 2-ehVE を Addendum*6 として使用したときは酸の添加により反応速度は減少し、その程度も $i\text{-PM} > \text{KDnBA} > 2\text{-ehVE}$ である。そして AB および D-1 を使用したときは酸の添加により反応速度が増大し、酸添加が有効であることは明白である。これは D-1 のときは CA $\cdots$ HA 錯合体のみが生成するためであり、AB のときも CA $\cdots$ HA 錯合体の方が AB $\cdots$ HA 錯合体よりも生成し易いために反応速度が増大したと考えられる。なお、いずれの場合も酸濃度が反応性に影響し、酸濃度に比例して、反応速度は増加あるいは減少している。そして AB および D-1 の場合は酸濃度と反応速度定数 k_2 とのプロットが直線となり、酸触媒 Diels-Alder 反応と同様に (2) 式のような 3 次式で表わされると考えられる。

本反応で反応性の大きな Addendum はほとんど強いプロトン受容体であるから、酸と錯合体を生成し、反応性を減少することが明らかになった。すなわち、本反応では酸の添加は負の効果を与え、反応を抑制する。しかし Acceptor より弱いプロトン受容体およびプロトン移動を受けない Addendum を使用したときは酸の添加は有効である。

本研究に際し、有益な討論をいただいた岐阜大学工学部の平林芳夫教授に感謝する。

11) P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4436 (1960); G. I. Fray, *ibid.*, 83, 249 (1961).

12) 関, 千原, 鈴木, “現代化学 V. G. 「水素結合」” 岩波書店, (1956) p. 24

*6 CA (α, β -不飽和カルボニル化合物) は Acceptor, オレフィン類は Addendum と呼ばれている。