エキソおよびエンドノルボルネンカルボン酸エステルからの ビスエポキシ化合物の合成とそれらの若干の重合反応^{*1}

(昭和40年12月11日受理)

浜田 哲夫・庄野 達哉・奥 彬・小田 良平^{*2}

エキソおよびエンドノルボルネンカルボン酸と2官能性フェノール類とのエステル化反応で2種類のビスエステル、すなわちエキソ、エキソ異性体とエンド、エンド異性体を合成した。またヒドロキノンエステルではエキソ、エンド異性体も分離された。さらにそれらをエポキシ化してビスエポキシ化合物を得た。これらのエポキシドのトリエチルアルミを触媒とする重合反応では重合性は低く両異性体間には著しい差異は認められなかった。また酸無水物との反応についても若干検討した。

1 緒 言

ノルボルネン誘導体のエポキシ化反応の研究はすでに多いが、例えばエンドノルボルネンカルボン酸メチルの過安息香酸によるエポキシ化反応でヒドロキシラクトンが得られる¹⁾ように、条件によってはビシクロ環特有の転移反応を伴う点で興味深い。またこの種のエポキシドの酸無水物等による樹脂化反応の研究も多く見られ、優れたエポキシ樹脂も少なくない。一方、ノルボルネンカルボン酸エステルからのビスエポキシドの研究はないようである。著者らはノルボルネンカルボン酸と2官能性フェノール類からビスエステル、さらにそれらのビスエポキシドを合成し、それらの重合性を若干検討した。

最初著者らは、シクロペンタジエンとアクリル酸の反応で得られたノルボルネンカルボン酸²⁾とフェノール類とのエステル化反応において、ヒドロキノンの場合にのみ2種類の異性体を分離し、他のフェノール類ではそれらの融点から混合物とおもわれるものを得た。用いたカルボン酸がエキソ異性体とエンド異性体の混合物(約25対75混合比)であることから、上記異性体は立体異性体と考えられた。そこでカルボン酸をヨードラクトン法³⁾によってエキソ異性体とエンド異性体に分離し、おのおののヒドロキノンのエステル化反応で3種の異性体エキソ、エキソ；エンド、エンド；エキソ、エンド異性体を得て、上記の実証をし

た。次に他のエステル類でもおのおののエキソ、エキソおよびエンド、エンド異性体を合成し、さらにそれらをエポキシ化してビスエポキシドを合成した。ビスエポキシドは、エキソ、エキソ異性体；エンド、エンド異性体およびそれらの混合物についてトリエチルアルミ触媒による重合反応を試みた。また酸無水物との硬化反応についても若干検討した。

2 結果と考察

シクロペンタジエンとアクリル酸の反応で得られるノルボルネンカルボン酸は、ヨードラクトン法によってエキソ、およびエンド異性体に分離した。おのおのの融点と赤外吸収スペクトル図は文献値⁴⁾とよく一致した。カルボン酸からクロロホルム中、室温または沸点温度で塩化チオニルと反応させてカルボン酸クロリド

表 1 エ ス テ ル 化 反 応

フェノール類	異 性 体	反応温度 /時間 (C/hr)	収 率 (%)	融 点 (C)	再結晶溶媒	元 素 分 析 値			
						C		H	
						分析値	(計算値)	分析値	(計算値)
ビスフェノールA ^{a)}	エキソ, エキソ	30/3	69.7	130~132	エタノール	79.50	(79.46)	6.48	(6.88)
	エンド, エンド	30/3	71.3	140~142	"	79.20	(")	7.18	(")
	混 合	80/3.5	93.1	126~129	"	79.20	(")	7.13	(")
ヒドロキノ	エキソ, エキソ	30/1.5	68.2 V	167~168	ベンゼン	75.41	(75.41)	6.51	(6.33)
	エンド, エンド	30/1.5	38.5 III	190.5~191.5	"	75.57	(")	6.48	(")
			24.3 IV	153~154	"	75.70	(")	6.58	(")
			30.7 III	190.5~191.5	"	75.57	(")	6.50	(")
	混 合	80/1.5	36.5 VI	150~152	"	75.62	(")	6.50	(")
					"	75.55	(")	6.56	(")
レゾルシン	エキソ, エキソ	30/3	68.2	86.5~88	エタノール	75.55	(")	6.56	(")
	エンド, エンド	30/3	72.7	99.5~100.5	"	75.70	(")	6.58	(")
	混 合	80/3.5	85.6	69~72	"	75.60	(")	6.31	(")
カタコール	エキソ-エキソ	30/3	55	70~71	"	75.13	(")	6.47	(")
	エンド-エンド	30/3	66.6	94~95	"	75.68	(")	6.52	(")
	混 合	80/3.5	83.5	80.5~83	"	75.12	(")	6.31	(")

注) IV:エキソ, エンド異性体 VI:IVとVの混合物 a) 2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン

^{*1} 本研究を「小員環化合物に関する研究(第8報)」とする；
第7報：T. Shono, A. Oku, T. Morikawa, M. Kimura,
R. Oda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 940 (1965).

^{*2} Tetsuo HAMADA, Tatsuya SHONO, Akira OKU, Ryohei
ODA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) G. Berti, F. Bottari, B. Macchia, *Gazz. Chim. Ital.*,
90, 1763 (1960).
2) O. Diels, K. Alder, *Ann.*, 480, 117 (1930).
3) C. D. Ver Nooy, C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.*,
77, 3583 (1955).
4) W. R. Boheme, E. Schipper, W. G. Scharpf, J. Nichols,
J. Am. Chem. Soc., 80, 5488 (1958).

表 2 エポキシ化反応^{b)}

フェノール類	異性体	反応温度/時間 (°C/hr)	収 率 (%)	融 点 (°C)	再結晶溶媒	元 素 分 析 値			
						C %		H %	
						分析値	(計算値)	分析値	(計算値)
ビスフェノールA	エキソ, エキソ	0-5/5+25/5	75.3	183~184	酢酸エチル	74.67	(74.38)	6.45	(6.44)
	エンド, エンド	同上, (25/10)	47.0, (64.0)	178~180	〃	74.34	(〃)	6.39	(〃)
	混 合	0-5/12	65.6	179~181	〃	74.63	(〃)	6.31	(〃)
ヒドロキノン	エキソ, エキソ	0-5/5+25/5	72.2	188~190	〃	68.88	(69.10)	5.96	(5.80)
	エンド, エンド	25/10	72.2	214~215	ジオキサン	69.40	(〃)	5.77	(〃)
	エキソ, エンド	25/10	55.8	198~200	ジメチルホルムアミド	69.56	(〃)	6.03	(〃)
	混 合 ^{a)}	5-10/10	48.8	179~181	酢酸エチル	69.30	(〃)	5.89	(〃)
	エキソ, エキソ	0-5/5+25/5	77.4	112~114	エタノール	68.88	(〃)	6.08	(〃)
レゾルシン	エンド, エンド	同 上	66.1	133~134	〃	69.38	(〃)	5.98	(〃)
	混 合	0-10/10	30.9	106~108	〃	69.30	(〃)	5.92	(〃)
	エキソ, エキソ	0 5/5+25/5, (25/10)	64.3, (79.0)	124~126	〃	69.07	(〃)	6.09	(〃)
カテコール	エンド, エンド	同 上, (25/10)	64.3, (81.6)	108~110	〃	69.15	(〃)	5.97	(〃)
	混 合	0-10/10	84.8	117~120	〃	69.07	(〃)	5.87	(〃)

注) a) エステルⅦからのビスエポキシド b) エポキシ価は通常の塩酸-ジオキサン法では測定できなかった。

図 1 ヒドロキノンの赤外スペクトル (Nujol)

A: エンド, エンド異性体 B: エキソ, エキソ異性体 C: エキソ, エンド異性体

(I)を得た。フェノール類と(I)のエステル化反応はベンゼン中ピリジン存在下に行なった。エステルは表1に示すようにいずれもエンド, エンド異性体がエキソ, エキソ異性体よりも融点が高く, 異性体の赤外吸収スペクトル図は相当するノルボルネンカルボン酸に基づく差異を $1300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ および $1050\sim1150\text{ cm}^{-1}$ の間に示している。

特に 1350 cm^{-1} (エキソ, エキソ異性体 (V)) および 1050 cm^{-1} (エンド, エンド異性体 (III)) が特徴的である。ヒドロキノンのエンド, エンド異性体の合成のとき, 副生物(IV)がかなり多量に得られたが, このものは赤外吸収スペクトルにおいて上述の(V)および(III)の両特性吸収を持っており, かつ元素分析値の一致, および融点の鋭さからエキソ, エンド異性体とおもわれる。

Nが生成するためにはエンドノルボルネンカルボン酸クロリドがエキソ異性体に異性化する必要がある。Roberts ら⁵⁾はエンドノルボルネンカルボン酸をメタノール中でナトリウムメチラートと加熱することによってエキソ異性体に異性化することを報告している。また最近エンドノルボルネンカルボン酸クロリドも高温でかなり異性化することが報告されている⁶⁾。すなわちエンドカ

ルボン酸クロリドは塩基の存在または熱によってかなり異性化すると考えられる。他のエステルの両異性体間には, ヒドロキノンエステルの場合ほど性質に著しい差異はなく混合物からの異性体の分離は不可能であった。

エポキシ化反応は 0°C または室温でクロロホルム溶媒中モノ過フタル酸を用いて行なった。反応収率は室温の方がよかった。エポキシ化剤としては, モノ過フタル酸以外ではエポキシドの単離は不可能であった。また混合エステルのエポキシ化ではしばしば粘稠物の生成が伴い収率が低下した。エポキシドはいずれも 850 cm^{-1} 付近にエポキシ特性吸収⁷⁾を示し, 水酸基の存在は認められない。

ビスエポキシドのトリエチルアルミ触媒による重合では, 室温で1日放置後いずれもゲル化が認められ, 5日後得られたポリマーはクロロホルム, ベンゼン等に不溶でジメチルホルムアミド, メタクレゾールに可溶であった。異性体間の重合性にも著しい差異は認められなかった。Bacskai⁸⁾はエポキシノルボルネンカルボン酸エステルのトリエチルアルミ触媒による重合性が低いことを報告しているが, これらの原因としてビシクロ環の立体的影響が考えられている。

図 2 ヒドロキノンの赤外スペクトル (Nujol)

A: エンド, エンド異性体 B: エキソ, エキソ異性体 C: エキソ, エンド異性体

- 5) J. D. Roberts, E. R. Trumbull, Jr., W. Bennett, R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3116 (1950).
6) P. D. Bartlett, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1727 (1965).

- 7) S. B. Soloway, S. J. Cristol, *J. Org. Chem.*, **25**, 327 (1960).
8) R. Bacskai, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 2777 (1963).

ビスエポキシドと酸無水物との反応は第 3 級アミンの存在下で反応温度、添加物の有無および反応時間等の条件をいろいろ変えて試みたが、いずれも高重合物は得られなかった。

表 3 エポキシドのトリエチルアルミ触媒^{a)}による重合反応^{b)}

フェノール類 ^{c)}	異性体	収率 (%)	融点 (°C)	再沈殿溶媒と非溶媒	$\eta_{sp}/c^{d,e)}$
ビスフェノール A	エキソ, エキソ	24.0	142~154	メタクレゾール-塩酸性メタノール	0.07
	エンド, エンド	40.0	62~78	"	0.07
	混 合	23.3	138~143	"	0.10
レゾルシン	エキソ, エキソ	23.7	115~126	ジメチルホルムアミド-塩酸性メタノール	0.06
	エンド, エンド	26.3	70~85	"	0.06
	混 合	37.1	88~95	"	0.08
カテコール	エキソ, エキソ	26.3	88~95	"	0.05
	エンド, エンド	15.8	133~149	"	0.08
	混 合	23.0	164~187	"	0.06

注 a) トルエン溶液 (濃度 0.5 mol/l)。

b) 塩化メチレンを溶媒としてトリエチルアルミをモノマーの 5 mol% 加えて室温で 5 日間放置した。

c) ヒドロキノンエステルからのビスエポキシドのポリマーは溶媒に不溶であった。

d) $c=0.25$ g/100 ml メタクレゾール (ビスフェノール A エステルからのエポキシドのポリマー) または ジメチルホルムアミド (レゾルシンおよびカテコールエステルからのエポキシドのポリマー)。

e) ポリマーの IR スペクトルはエポキシ基の残存を示さない。

3 実験の部

3.1 ノルボルネンカルボン酸異性体の分離

シクロペンタジエンとアクリル酸の反応で得られるノルボルネンカルボン酸は、ヨードラクトン法によりエキソおよびエンド異性体に分離し、おのおの石油エーテルおよびメタノール-水から再結晶精製した。エキソ異性体: mp 40.5~42°C (文献値⁴⁾ 44~45°C), エンド異性体: mp 44~45°C (文献値⁴⁾ 45~46°C)。赤外スペクトルから両異性体が純粋であることを確かめた。カルボン酸の両異性体からクロロホルム中室温で塩化チオニルと反応させて相当するカルボン酸クロリドを得た。エキソ異性体: bp 70~72°C/15 mmHg, エンド異性体: bp 80~91°C/21.5 mmHg。

3.2 ヒドロキノンエステルのエンド, エンド異性体 (III) の合成

エンドノルボルネンカルボン酸クロリド 12.5 g (0.08 mol) をヒドロキノン 4.4 g (0.04 mol), ビリジン 6.3 g (0.08 mol) およびベンゼン 20 ml の懸濁液中に反応温度を 30~35°C に保ちつつ 30 分間で加えた。滴下開始後ただちに液は透明になり、同時にビリジン塩酸塩が生じ始めた。滴下後さらに同温度で 1 時間かきまぜをつづけた。一夜放置後反応混合物から生成した沈殿をろ別し、水洗して 12 g (0.034 mol) の生成物を得、さらに、ベンゼンから再結晶して 5.4 g (38.5%) の (III) を得た。mp 190.5~191.5°C。一方、再結晶ロ液から mp 151.5~152.5°C の結晶 2.2 g (15.7%), および最初の (III) をろ別したベンゼン層から同じ結晶 1.2 g (8.6%) を得た。これらはベンゼンからの再結晶で mp 153~154°C を示し、エキソ, エンド異性体 (V) である。

3.3 ヒドロキノンと混合カルボン酸クロリドの反応

ベンゼン 150 ml, のビリジン 15.8 g (0.2 mol) およびヒドロキノン 11.0 g (0.1 mol) の混合溶液に混合カルボン酸クロリド (bp 92~94°C/30 mmHg) 31.2 g を徐々に滴下し、滴下後 80°C で 1.5 時間反応を行なった。一夜放置後生成した沈殿をろ別し、水洗して生成物 11.8 g (30.7%) を得た。ベンゼンから再結晶して mp 190.5~191.5°C。このものはエンド, エンド異性体 (III) である。他方ベンゼン層から 14.1 g (36.5%) の生成物, mp 150~152°C (V) を得た。このものは、エキソ, エキソ (V) および エンド, エキソ異性体 (V) の混合物とおもわれる。

3.4 ビスフェノール A エステルのエキソ, エキソ異性体のエポキシ化反応

ビスフェノール A エステルのエキソ, エキソ異性体 14.06 g (0.03 mol) とクロロホルム 100 ml の溶液にモノ過フタル酸^{9,10)}のエーテル溶液 (濃度 0.122 g/ml) 95 ml (0.064 mol) を加え反応温度 0~5°C で 5 時間、さらに室温で 5 時間反応を行なった。一夜放置後生成した沈殿をろ別し、さらにロ液を濃縮して得た沈殿を合せ、冷クロロホルム 100 ml で 3 回抽出した。抽出液から 14.7 g の粗生成物を得た。酢酸エチルから再結晶した。

収量 11.3 g (0.023 mol, 75.3%), mp 183~184°C。

3.5 レゾルシンエステルからのビスエポキシドのエキソ, エキソ異性体 (VII) のトリエチルアルミ触媒による重合反応

VII の 1.9 g (0.02 mol) と精製した塩化メチレン 5 ml をガラス管に入れ、トリエチルアルミのトルエン溶液 (濃度 0.5 mol/l) 1.0 ml (VII の 5 mol%) を加えて封管し室温で静置した。1 日後ゲル化が認められた。5 日後反応物をメタノールで処理して粉末状生成物を得た。このものはギ酸 (溶媒)-エーテル (非溶媒), さらにジメチルホルムアミド-塩酸性メタノールでそれぞれ再沈殿精製を行なった。

収量 0.45 g (23.7%), mp 172~183°C, η_{sp}/c ($c=0.25$ g/100 ml)=0.08 (溶媒ジメチルホルムアミド)。

3.6 エポキシドと酸無水物との反応

ビスフェノール A エステルからの混合エポキシド 5.0 g (0.01 mol) と無水フタル酸 3.0 g (0.02 mol) にジメチルベンジルアミン 25 mg (エポキシドの 0.5 wt%) を加え反応温度 130°C で 12 時間、さらに 150°C で 8 時間加熱した。反応物は冷時クロロホルムで抽出して、エーテル中に沈殿させて 0.42 g の粉末を得た。 η_{rel}/c ($c=0.25$ g/100 ml)=0.05 (溶媒ジメチルホルムアミド)。

本研究においてトリエチルアルミ触媒を提供して頂いた三枝教授に感謝いたします。

9) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **24**, 1354 (1958).

10) D. Swern, "Organic Reactions Vol. VII", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. (1953) p. 392.