シクロオクタテトラエン

吉 田 政 幸*

Cyclooctatetraene.

Masayuki YOSHIDA*

今世紀の始めに、ベンゼンより二重結合を一つ多くもつ 1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン (COT) がベンゼンと同じような性質をもっているかどうか化学者の間で問題になっていた。1913 年, Willstätter は擬ペレチレン (1) (pseudopelletierene) より出発し、次々に二重結合を導入して COT の合成に成功した²⁾。すなわち, (1) を還元し、次いで脱水により N-メチルガラナテニン (3) とし、徹底的メチル化 (exhaustive methylation) で N, N-ジメチルアミノ-2, 4-シクロオクタジエン (4) とした。(4) を徹底的メチル化でシクロオクタトリエン (5) にし、これに臭素を付加し、ジメチルアミンでジアミン (7) とし、徹底的メチル化で黄色の液体を得た。全収率 3% である。

こうして得られた液体は C₈H₈ の組成をもち、水素添加で 4 モルの水素を吸収することより 1, 3, 5, 7-シクロ

オクタテトラエンとされた。またその化学的挙動はベンゼンよりむしろポリオレフィンに近いことが明らかにされた。しかしその構造については紫外スペクトルがスチレンと類似している点や、接触水素添加で Willstätter の化合物がスチレンに変ることより当初より疑問とされていた³⁾。

その後 COT に対して種々の合成が試みられたがいずれも成功しなかった¹⁾。1940 年 J.W. Reppe はアセチレンの重合で、初めて容易に多量の COT の合成に成功した⁴⁾。たとえば、ニッケルシアニドを触媒とし、THF 中、60~70°C でアセチレンの圧力を 15~20 気圧に保つと、30~60 hr で COT (70%), ベンゼン (15%), その他少量のナフタリン、アズレン、組成式 C₁₀H₁₀, C₁₂H₁₂ の炭化水素が得られる。こうして合成された COT の物理定数は Willstätter の COT と完全には一致しなかった。これは、Willstätter が少量の COT しか得られず、充分精製できなかったためであろう。1948 年 Cope は Willstätter の実験を追試し、実に 35 年後にその実験の正しいことを明らかにした⁵⁾。

COT の反応については、第二次世界大戦中ドイツの I.G. Farbenindustrie の研究所で Reppe のもとにドイツ化学者によって広範囲に研究された。戦後その結果が FIAT, BIOS, PB リポートとして伝えられ、最終的に Liebigs Ann. に発表されるにおよんで、COT の化学があらためて注目され、以来数多くの研究がなされてきた^{4, 6)}。しかし、それにもかかわらず COT の工業上有用な用途はいまだ見出されていない。一方、その奇妙な反応性の故に、理論有機化学の対象として取り上げられ、シクロオクタテトラエンジアニオンや COT の二量体からブルバレンの合成等、興味ある研究がなされている。この総説では最近の研究経過をのべる。

I. シクロオクタテトラエンの構造

COT は赤外線吸収スペクトルより、1639cm⁻¹ に非

* 東京大学理学部化学科 (東京都文京区本郷7-3-1)

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Univ. (3-1, 7-chome, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

共役二重結合の吸収がある⁷⁾。また明白な紫外線吸収ピークは認められないが⁸⁾、短波長側に移るにしたがい、徐々に吸収が増大する。核磁気共鳴吸収をみると、4.32 τ に一本の吸収があるだけである⁹⁾。これらの事実はいずれも COT が平面形をしているのではなく、4 個の二重結合間の π 電子の共役が小さいことを示している。実際、燃焼熱の測定や、水素添加熱の測定からは、4.8 kcal./mol¹⁰⁾、2.4 kcal./mol¹¹⁾ と小さな共鳴エネルギーが得られている。COT の電子線回折の測定、シクロオクタテトラエニルカルボン酸の X 線回折の測定から、COT は D_{2d} の対称性をもつバツ形をしていて、単結合、二重結合の距離は通常の値、1.48Å, 1.35Å に非常に近い。

COT¹²⁾COT-CO₂H¹³⁾

C=C	1.334 $\pm$ 0.001Å	1.332 $\pm$ 0.005Å
C-C	1.462 $\pm$ 0.001Å	1.470 $\pm$ 0.005Å
C-H	1.090 $\pm$ 0.005Å	—
$\angle$ C=C-C	126.46 $\pm$ 0.23°	126.4 $\pm$ 0.4
$\angle$ C=C-H	118.3 $\pm$ 5.9°	—

COT の反転の活性化エネルギーは NMR により、C¹³に着目し、13.7kcal./mol (-10°C, 二硫化炭素中) と測定されている¹⁴⁾。同じように、フルオルシクロオクタテトラエンの反転に対して 12kcal./mol (-33°C) の活性化エネルギーが求められている¹⁵⁾。

II. シクロオクタテトラエンの合成および生成反応

COT はすでにのべたように Willstätter により始めて合成された²⁾。その後 Reppe がアセチレンの重合で COT の合成に成功して以来、種々のシクロオクタテトラエン誘導体が置換アセチレンの重合、およびアセチレンと置換アセチレンの共重合で合成されている。

これら Reppe 反応の機構についてくわしいことは明らかでないが、現在二通りの機構が呈出されている¹⁹⁾。一つはアセチレンが二量化し、まずシクロブタジエンができ、これの二量化で COT ができる。テトラメチルシクロブタジエンと塩化ニッケルとのコンプレックスが熱分解でテトラメチルシクロオクタテトラエンを生成することが一つの証拠となっている。

別の機構では4個のアセチレンが塩化ニッケルに配位し安定な6配位のコンプレックスを経て COT ができる。塩化ニッケルに触媒毒として当量のトリフェニルホスフィンを加えると、ベンゼンのみができる。また *o*-フェナントロリンを加えると6配位座の中の2配位座がおさえられ、反応が起らないことから、この機構の方が妥当とされている。

最近 COT を生成するおもしろい反応がかなり多く見出されている。これらはいずれも次のような段階を含む。

各中間体が捕捉されている場合もあり、いない場合もある。最近の研究例を列挙する。

その他パルレンの光照射でも COT ができる。

III. 熱転位および光化学反応

COT の種々の反応をみると、COT (1) とビシクロ [4.2.0] オクタトリエン-2,4,7(2) の間に平衡があり、(2) が反応に関与しているとなると上手に説明される場合が多い。

たとえば無水マレイン酸は COT と (3) のような付加物をつくる³⁴⁾。

Huisgen は Ph-COT と種々のジエノフィルの反応速度を酢酸エチル中、70°C で測定した³⁶⁾。この反応で $k_2 \gg k_1$ がなりたてば、全体の反応速度は k_1 によって決まり、ジエノフィルの濃度によらなくなる。すなわち、(4) から (5) の転位が律速段階になる。Ph-COT と α, α' -ジシアンマレインイミドの反応はこの条件にあい、その反応速度の測定より (4) から (5) の転位の活性化エネルギーとして、 $4H^*$, 25Kcal./mol, $4S^*$, $-3e.u.$ を得た。この結果をもとにして、(2) は室温で 0.01% 存在し、(1) から (2) の転位の活性化エネルギーを 19kcal./mol と推定した。

* 最近正宗らは (3) より下の反応経路でバスケッテンの合成に成功している³⁵⁾。

これより以前、Fonken は COT の光分解 (エーテル中、0°C) で、ベンゼンとアセチレンを得た³⁷⁾。反応経過を UV スペクトルで追跡すると、反応の途中で 283m μ に吸収極大があらわれ、(2) が生成していると考えた。反応物をそのまま水素添加し [4.2.0] ビシクロオクタンをとらえ、(2) の存在を明らかにした。

Vogel は 7,8-ジブロムビシクロ [4.2.0] オクタジエン-2,4(7) にジメチルエーテル中、 -75°C でフェナントレンジアニオンを作用させ、純度 95% の (2) を得た³⁸⁾。(2) は 0°C で半減期 14 分で COT になる。

(1) から (2) の転位の活性化エネルギーは $E_a = 18.7 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$, $A = 9.1 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ 。

1,2,4,7-テトラフェニル COT は光でまず熱不安定な異性体に転位しさらに光で *p*-ターフェニルとトランに分解する³⁹⁾。中間体の構造は不明で、分光学的データは予想される構造 (9) では説明できない。これに対し著者は構造 (10) も検討してみる必要があると思う。

1,2,4,6-テトラカルボエトキシ COT は熱で同じように分解し、1,2,4-トリカルボエトキシベンゼンとカルボエトキシアセチレンになる¹⁸⁾。

5,6-二置換ジベンゾシクロオクタテトラエン (11) はデカリン中またはそのまま 140~200°C に熱せられると高収率で 5,11-異性体 (12) に転位する³¹⁾。(11a) と (11c) の混合物を異性化して (12a) と (12c) のみが得られ、(12d) は得られなかった。また (11d) からは (12d) だけで (12a), (12c) はえられない。したがって反応は (13) のような中間体をとるのではなく、(14) のような中間体をとる。

Mislow は光学活性な COT (15), $[\alpha]_D^{25} = +71.2^\circ$, -61.6° を合成し, 反転の活性化エネルギーを求めた⁴⁰⁾. $E_a = 27$ kcal/mol, $A = 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ (130°C, エチレングリコール中) この値は (11) の転位の活性化エネルギーに非常に近いことより, 同じ遷移状態を経るものと推定される。

IV. 酸, 塩基との反応

COT と $Fe(CO)_3$, $Mo(CO)_3$, $SbCl_5$ 等の金属塩と

図 1

のコンプレックスを強酸にとかすとホモトロピウム塩ができる。種々の塩 (1)~(7) について H_a , H_b の化学シフトと化学シフトの差を図示するとよい直線関係がある⁴¹⁾ (図 1)。

(1) では H_a , H_b の化学シフトの差は 5.8 ppm もあり, 明らかに環電流の影響で H_a が強くしゃへいされていることがわかる。したがってこの塩は非古典的カルボニウムイオン構造をしている。ところが (7) では H_a , H_b の化学シフトの差は 0.18 ppm と小さく, (7) のような古典的カルボニウムイオン構造が妥当と思われる。実際 (7) の還元でホモトロピリデン (8) が単離されるが⁴²⁾, (1) を $LiAlH_4$ で処理してもビスクロ [5.1.0] オクタンは単離されない。

COT を D_2SO_4 にとかすと D^+ が環の上からはいったような形のもの (9a) が主にできる。溶液で放置すると (9a) と (9b) の平衡混合物になる。(9a) から (9b) の転位速度は, $9.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $37^\circ C$, $6.1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $32^\circ C$, $\Delta F^\circ = 23.3 \text{ kcal/mol}$ ⁴³⁾。

Krebs は $Br\text{-COT}$ (10) に $t\text{-BuOK}$ を作用させ, 中間体 (11) をフェニルアジドやテトラフェニルシクロペンタジエノンで捕捉した⁴⁴⁾。

(4) も最初 (4a) の構造をしているとされたが⁵⁷⁾, 現在では NMR による研究で (4b) の構造が妥当とされている⁵⁹⁾。(4) に光をあてると好収量でベンゼンとブルバレンが⁶⁰⁾, また次式にしたがいフェニルブルバレンができる⁶¹⁾。

VIII. シクロオクタテトラエンアニオンラジカルとシクロオクタテトラエンジアニオン

COT はエーテルまたはアンモニア中でナトリウムやカリウム金属で容易に還元され, ジアニオン (1) をつくることは古くより知られていた。(1) は加水分解でシクロオクタトリエン (2) に, 二酸化炭素と反応してジカルボン酸 (3) になる^{4, 62)}。

Katz はこのような性質をもつジアニオン (1) が芳香族性をもつことを NMR や ESR を使って明らかにした⁶³⁾。COT, シクロオクタテトラエンアニオンラジカル, COT⁻シクロオクタテトラエンジアニオン, COT⁼の間には次の平衡がある。

テトラヒドロフラン中, またはジメトキシエタン中で

COT 1 モルに 2 モルのアルカリ金属をとかすと, 激しく反応して黄色の結晶 (1) ができる。反応経過を NMR で追跡すると, T.H.F. の低磁場側の吸収より 125.35 cps 低磁場にある COT のするどい吸収が少しずつ減少し, 強度がもとの 1/10 になると巾広い吸収がそれにかさなるようにあらわれる。すなわち, 反応がかなりすすんでも COT の吸収が残っていることより, COT⁻ の濃度はうすく, 平衡は左によっていることがわかる。さらに反応が進むと最初のするどい吸収が消え, 全体がやや巾の広い小さな吸収になり, 平衡 C で電子の交換がかなりはやく起っていることが分る。最後に同じ位置で一本のするどいジアニオンの吸収に変わる。この結果 COT⁼では電子が一部に局在化しているより全体に散らばっていると考えた方がよい。

いま COT が平面形をしていると仮定した場合, その π 電子エネルギー準位は単統 Hückel 分子軌道法で次のようになる。

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{n}$$

$$n=8, k=0, 1, \dots, 7$$

最低エネルギー準位より順に, $\alpha + 2\beta, \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha - 2\beta$ 。したがって仮想的な平面形の COT, および平面形の COT⁻, COT⁼の π 電子エネルギーはそれぞれ, $8\alpha + 4(\sqrt{2} + 1)\beta, 9\alpha + 4(\sqrt{2} + 1)\beta, 10\alpha + 4(\sqrt{2} + 1)\beta$ である。一方 COT の 4 個の二重結合が共役していないで独立だとすると, COT および仮想的な COT⁻, COT⁼の π 電子エネルギーはそれぞれ, $8\alpha + 8\beta, 9\alpha + 7\beta, 10\alpha + 6\beta$ となる。したがって平面形をした COT, COT⁻, COT⁼の非局在化エネルギーは $-1.7\beta, -2.7\beta, -3.7\beta$ である。COT は電子を 1 個ないし 2 個もらうことによってタブ形を平面形にするのに十分な安定化エネルギーをうる事がわかる。

Katz, 吉田等はジベンゾシクロオクタテトラエンについて同じような研究を行った⁶⁴⁾。またアルキルシクロオクタテトラエンについても同じような研究がなされている⁶⁵⁾。

COT⁼は種々のジェムジハロゲン化物と反応して, ビシクロ [6.1.0] ノナトリエン誘導体 (4) をあたえる^{51, 66)}。

	X	Y	Z
a	CH ₂ Cl ₂	H	H
b	CHCl ₃	Cl	H
c	CCl ₄	Cl	Cl
d	CH ₃ OCHCl ₂	OCH ₃	H
e	CH ₃ CHCl ₂	H	CH ₃

(4b) はリチウムと, (4d) はカリウムとそれぞれリチウムシクロノナテトラエニド (5a), カリウムシクロノナテトラエニド (5b) をつくる^{51,66)}。(5) は水, 重水で 8,9-ジヒドロインデン (6a), (6b) に, また二酸化炭素やヨウ化メチルで 1-カルボキシ-8,9-ジヒドロインデン (7), 1-メチル-8,9-ジヒドロインデン (8) をあたえる⁶⁶⁾。

シクロノナテトラエニルアニオンは 10 π 電子をもち, NMR スペクトルは 2.96 τ に一本の鋭い吸収があるだけで, COT⁻ と同じように芳香族性をもつ。

COT⁻ は塩化アセチルと 1,2-付加物 (9), (10), 1,4-付加物 (11), (12) をつくる⁶⁷⁾。

その他, アルデヒドやケトンと以下のように反応する⁶⁸⁾。

COT⁺ とトロピリウムブロミドの反応で 7,7'-ジトロピルができる。すなわち COT⁺ は強力な還元作用をもつ⁶⁹⁾。

IX. シクロオクタテトラエンジカチオン

シクロオクタテトラエンジカチオンは 6 個の π 電子をもち、芳香族性をもつことが予想される。COT⁺² が平面構造をもつとすると、その π 電子エネルギーは、 $6\alpha + 4(\sqrt{2}+1)\beta$ で、 -3.7β と COT⁺ 同程度の共鳴エネルギーをもつことが予想される。現在まだこの COT⁺² は知られていない。Proctor はトロポンやトロポロンの類似より (1), (2) を、またアズレンとの類似から (3) の合成を試みたがいずれも成功していない⁷⁰⁾。

ジフェン酸とヒドロキノンから (4) の合成が試みられたが、フルオレノン誘導体 (5) を得たのにとどまっている。

X. シクロオクタテトラエノシクロペンタジエノン⁷¹⁾

Breslow は 2,3-シクロオクタテトラエノ-4-メチル-4'-クロルシクロペンテン-1(1) をアルミナの上に通し

て、2,3-シクロオクタテトラエノ-4-メチルシクロペンタジエノン (2) を得た。このものは不安定で単離できない。また (1) をシリカゲルの上に通すと、主に (2) の異性体 (3) と少量の (2) の混合物がとれる。(3) は (2) とちがって安定で蒸留 (105

°C/15mm) で精製される。

あとがき

以上最近の研究例を主に紹介した。このほかにも酸化や還元反応等紹介せねばならないものも多数あるが、紙面の都合で省略した。この短い一文が今後この方面の進歩の一助となれば幸である。

(昭和 41 年 8 月 11 日受理)

文 献

- 1) L.E. Craig, *Chem. Reviews* **49** 103 (1951); R. A. Raphael, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* p. 465, Interscience Publishers, Inc., N. Y. (1959)
- 2) R. Willstätter, E. Waser, *Ber.* **44** 3423 (1911); R. Willstätter, M. Heidelberger, *ibid.* **41** 1480 (1913)
- 3) J.R. Vincent, A.F. Thompson, L.I. Smith, *J. Org. Chem.* **3** 603 (1939); W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1945** 258; S. Goldwasson, H.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 1260 (1939)
- 4) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Ann.* **560** 1 (1948)
- 5) A.C. Cope, C.G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1433 (1948)
- 6) W. Reppe, O. Schlichting, H. Meister, *Ann.* **560** 93 (1948)
- 7) A.P.I. Project 44 Infrared Spectrogram, 739
- 8) A.P.I. Project 44 Ultraviolet Absorption Spectrograms, 180, 207
- 9) J.S. Waugh, R.W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 846 (1957)
- 10) H.D. Springall, T.R. White, R.C. Cass, *Trans. Faraday Soc.* **50** 815 (1954)
- 11) R.B. Turner, W.R. Meador, W. von E. Doering, L.H. Knox, J.R. Mayer, D.W. Wiley, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **79** 4127 (1957)
- 12) O. Bastiansen, L. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **27** 1311 (1957)
- 13) D.P. Shoemaker, H. Kinder, W.G. Sly, R.C. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 482 (1965)
- 14) F.A.C. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 671 (1962)
- 15) D.E. Gwynn, G.M. Whitesides, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2862 (1965)
- 16) A.C. Cope, H. Cambell, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 179 (1952); A.C. Cope, D.F. Rugen, *ibid.* **75** 3215 (1953); A.C. Cope, R.M. Pike, *ibid.* **75** 3220 (1953)
- 17) A.C. Cope, D.S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 5136 (1952)
- 18) J.R. Leto, M.F. Leto, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2944 (1961)
- 19) G.N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eicher, *Angew. Chem.* **76** 28 (1964)
- 20) J.G. Atkinson, D.E. Ayer, G. Büchi, W. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2257 (1963)
- 21) E. Grovenstein, Jr., D.V. Rao, *Tetrahedron Letters*, **1961** 148
- 22) D. Bryce-Smith, J.E. Lodge, *J. Chem. Soc.* 695 (1963)
- 23) E. Vogel, W. Frass, J. Wolpers, *Angew. Chem.* **75** 979 (1963)
- 24) J.W. Barton, K.E. Whitaker, *Chem. Comm.* 516 (1965)
- 25) A.J. Boulton, J.F.W. McOmie, *J. Chem. Soc.* 2549 (1965)
- 26) A. Padwa, R. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4212 (1964)
- 27) P. de Mayo, R.W. Yip, *Proc. Chem. Soc.* 84 (1964)
- 28) M. Avram, I.G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam, C.D. Nenitzescu, *Ber.* **97** 372 (1964)
- 29) E.H. White, H.C. Dunathan, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 453 (1964)
- 30) M.P. Cava, R. Pohlke, *J. Org. Chem.* **28** 1012 (1963)
- 31) M. Stiles U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3396 (1964)
- 32) R.A. Saunders et al., *J. Chem. Soc.* 7052 (1965)
- 33) H.E. Zimmerman, G.L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 183 (1966)
- 34) M. Avr. M. G. Mateescu, C.D. Nenitzescu, *Ann.* **636** 174 (1960); R.C. Cookson, J. Hudec, J. Mardsen, *Chem. & Ind.* 21 (1961)
- 35) S. Masamune, H. Cuts, M.G. Hogben, *Tetrahedron Letters*, 1017 (1966)
- 36) R. Huisgen, F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **76** 36 (1964)
- 37) G.J. Fonken, *Chem. & Ind.* 1625 (1963)
- 38) E. Vogel, H. Kiefer, W.R. Roth, *Angew. Chem.* **76** 432 (1964)
- 39) E.H. White, R.L. Stern, *Tetrahedron Letters*, 193 (1964)
- 40) K. Mislow, H.D. Perlmutter, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3591 (1962)
- 41) C.E. Keller, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 604, 606 (1966)
- 42) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *Chem. & Ind.* 553 (1961); *J. Chem. Soc.* 4821 (1962)
- 43) S. Winstein, C.G. Kreiter, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2047 (1966)
- 44) A. Krebs, *Angew. Chem.* **77** 966 (1965)
- 45) V. Georgian, L. Georgian, A.V. Robertson, *Tetrahedron* **19** 1219 (1963)
- 46) A.T. Blomquist, A.G. Cook, *Chem. & Ind.* 873 (1960); N.L. Allinger, M.A. Miller, L.A. Tushans, *J. Org. Chem.* **28** 2555 (1963)
- 47) R. Huisgl, G. Boche, *Tetrahedron Letters* 1769 (1965)
- 48) S.A. Kiyoshi, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 2476 (1955); D.D. Phillips, *ibid.* **77** 5179 (1955)
- 49) E. Vogel, *Angew. Chem.* **74** 838 (1962)
- 50) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer, W.F. Harrison, *Tetrahedron Letters*, 673 (1963)
- 51) E.A. Laucette, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2853 (1963); T.J. Katz, P.J. Garratt, *ibid.* **86** 4876 (1964)
- 52) E. Ciganeck, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1779 (1966)
- 53) S. Masamune, N.T. Castellucci, *Angew. Chem.* **76** 569 (1964)
- 54) A.G. Anastassion, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5512 (1965)
- 55) S.C. Nyburg, J. Hilton, *Acta, Crystallogr.* **12** 116 (1959)
- 56) H.W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3398 (1964)
- 57) W.O. Jones, *Chem. & Ind.* 16 (1955)
- 58) G. Schröder, W. Martin, *Angew. Chem.* **78** 117 (1966)
- 59) G. Schröder, *Ber.* **97** 3131 (1964); R. Merényi, J.F.M. Oth, G. Schröder, *ibid.* **97** 3150 (1964)
- 60) G. Schröder, *Ber.* **97** 3140 (1964)
- 61) G. Schröder, *Angew. Chem.* **77** 682 (1965)
- 62) A.C. Cope, F.A. Hochstein, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2515 (1950); W.R. Roth, *Ann.* **671** 25 (1964)
- 63) T.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3785 (1960); T.J. Katz, W.H. Reimuth, D.E. Smith, *ibid.* **84** 802 (1962); H.L. Strauss, T.J. Katz, G.K. Fraenkel, *ibid.* **85** 2360 (1963)
- 64) T.J. Katz, M. Yoshida, E. Siew, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4516 (1965)
- 65) A. Carrington, P.F. Todd, *Mol. Phys.* **8** 299 (1964)

- 66) T.J. Katz, P.J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5194 (1964)
67) T.S. Cantrell, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3300 (1963)
68) T.S. Cantrell, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 136 (1965)
69) R.W. Murray, M.L. Kaplan, *J. Org. Chem.* **31** 962 (1966)
70) D. Mcentyre, G.R. Proctor, Mrs. L. Rees, *J. Chem. Soc.* 985 (1966)
71) R. Breslow, W. Vitale, K. Wendel, *Tetrahedron Letters*, 365 (1965)

見 学 記 事

11月も押迫った30日、第38回見学会としてブリヂストンタイヤ(株)東京工場を訪問した。会誌発行のおくれから申し込みにゆとりがなく、参会者は10数名に過ぎなかったが、霧雨もよいの中をゆっくり落ちついて見学することができた。

同工場は中央線国分寺駅から西武国分寺線3つ目の小川駅の前に広がる60万m²の広大な土地に所在し、年間550万本の生産能力を有するタイヤ工場のほか、技術センター、25万m²に及ぶ従業員アパート、院病、厚生会館、スポーツグラウンド、マーケットなどの厚生施設敷地を含み、さながら独立したブリヂストン王国を成している。そして同社は久留米工場、那須工場を合せて年間1500万本のタイヤを生産しており、わが国タイヤ市場の50%を占めている。

東京工場施設の特徴は同社のみが有するタイヤコード製織工場があり、すだれ状の長尺コードが、次のデIPPINGとHT処理を受けて高熱高張力で伸びを固定し、カレンダーロールでコードの両面にゴムをすり込み、バイスカッターで截断し、接着をよくするためスキージューゴムをはり合わせる。一方バンバリーミキサーで原料ゴム、カーボンブラック、イオウ、加硫促進剤などをま

ぜて配合ゴム練りを行ない、シート状にして熱入れ後トレッド状に押し出し、1本分に截断して、タイヤの骨格を形成する銅線ビードにゴムをコーティングしたものと合せてタイヤ張付けを終わる。

この生タイヤはバゴマチックプレスで自動的に加硫されるが、この加硫機が当工場には250台並んでいて、その数は世界最大とのことである。大型タイヤは別室で作られているが、その80%は輸出されているとのことである。

従業員3200名中通勤者が1000名で残りは敷地内の社宅から出勤している。技術センターは約500名中半数が学卒で、基礎研究、新製品開発、各種材料試験、タイヤ設計、工務施設の5部から成っており、円形のスキッドパット式スリップ実車試験場やドラム式台上試験場も完備されており、敷地のはずれには合成ゴムのパイロットプラントもあるとのことであったが、これらは社外秘で見学を許されなかった。

いずれにせよ音も煙も悪臭もない工場公園、そしてこのようなおそらく地価の安い所に位置し得る工場はわれわれ化学関係者にとってうらやましい限りである。

(平川 芳彦)