る。

反応温度 290°C では反応時間 72 hr の段階で、全二量体中での Diels-Alder 付加二量体とラジカル付加二量体の比がほぼ 2:1 である。一方、270°C では 96 hr 反応を行なわせた状態で二量体量も 25% と少なく、Diels-Alder 付加二量体とラジカル付加二量体の比は 1:1 であった。

このように、反応の初期段階では Diels-Alder 付加二量体よりもラジカル付加二量体の生成の方が起こりやすい理由としては Diels-Alder 付加二量体の生成では、リノール酸メチルの *trans, trans*-共役ジエン酸メチルへの異性化反応が律速段階であり、この反応自体リノール酸メチルがいったんラジカル化した後生成するためである。いったん共役ジエン酸メチルの生成した後は、共役ジエン酸メチルはラジカル化することなく Diels-Alder 反応により二量化して消費されるため、反応の後期では Diels-Alder 付加二量体が多く生成される。

以上、著者らの示したリノール酸メチルの熱二量化反応機構が Rushman らの反応機構から発展して、単に反応の初期段階のラジカル重合反応を説明するだけでなく、異性化反応によって生成される共役ジエン酸メチルの生成経路を示すとともに、その共役ジエン酸メチルか

ら Diels-Alder 反応による二量体生成反応についても説明し得る反応機構を示し、その動力学的検討で良好な結果を得ることができた。反応の初期段階を説明する上で Rushman らの示した反応機構がすぐれたものであることは著者らの実験からも裏づけられた。

(昭和 44 年 5 月 28 日受理)

文 献

- 1) R.F. Paschke, J.R. Kerns, D.H. Wheeler, *J. Am. Oil, Chmists' Soc.*, **31**, 5 (1954)
- 2) R.F. Paschke, J.E. Jackson, D.H. Wheeler, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 3) J.C. Cowan, L.B. Falkenburg, H.M. Teeter, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 90 (1944)
- 4) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 535 (1962)
- 5) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 299 (1968)
- 6) D.F. Rushman, E.M.G. Simpson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 230 (1955)
- 7) D.F. Rushman, E.M.G. Simpson, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 237 (1955)
- 8) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 506 (1968)
- 9) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 550 (1968)
- 10) 鈴木, 橋本, 油化学, 投稿中
- 11) 田辺, 橋本, 油化学, **13**, 16 (1964)
- 12) 鈴木, 橋本, 油化学, 投稿中

二三のスチレン誘導体とリチウムナフタリンの反応

須賀 恭一・渡辺 昭次・藤田 力・国吉 正之

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町番)

Reaction of Styrene Derivatives with Lithium Naphthalene

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE, Tsutomu FUJITA and Masayuki KUNIYOSHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University (Yayoicho, Chiba)

The reaction of styrene derivatives with lithium naphthalene was studied. 2, 3-Dimethyl-1, 4-diphenyl butane was obtained from ω -methyl styrene and allyl benzene, 1, 4-diphenyl-2-butene from ω -bromostyrene, 2, 3-diphenyl adipic acid from cinnamic acid, 1, 1, 4, 4-tetraphenyl butane from 1, 1-diphenyl ethylene, and 1, 4-diphenyl butane from phenylacetylene. Reactions of lithium naphthalene with 1, 2-disubstituted ethylenes gave the reduction products.

1 緒 言

アルカリナフタリンはスチレン, ブタジエン, イソプレンなどの陰イオン重合に広く応用されており, 著者ら

もリチウムナフタリンがイソブレン, ブタジエンなどの共役ジエンの二量化に用いることができることを報告した^{1)~2)}。 α -メチルスチレンの二量体³⁾, 四量体⁴⁾についての研究はすで一, 二報告されているが, その他のス

チレン誘導体のアルカリナフタリンを用いる二量化反応については知られていない。本研究では種々のスチレン誘導体とリチウムナフタリンの反応について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

テトラヒドロフランは金属ナトリウムを用いて乾燥後、窒素ガス気流下で精留した。ナフタリン、その他の試薬は再結晶または蒸留して用いた。すべての実験は乾燥容器中で窒素ガス気流中で行なった。代表的な実験例をつぎに示す。

2.2 ω -メチルスチレン (I) の二量化

ナフタリン 4 g (0.031 mol), 金属リチウム 0.7 g (0.1 mol), テトラヒドロフラン 100 ml から常法^{1)~2)}によって調製したリチウムナフタリン溶液に, ω -メチルスチレン (I) 10 g (0.09 mol) をゆっくり添加した。室温で 3 hr かきまぜ後, メタノールを加えて反応混合物を分解し, エーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去した残留油を減圧蒸留して bp 135~140°C/15 mmHg の粘りゅうな留分 4 g を得た。この油分 2 g をシリカゲルを用いたカラムで *n*-ヘキサンを用いてクロマトグラフィーを行ない主成分として 1.5 g の 2,3-ジメチル-1,4-ジフェニルブタンを得た。このものはガスクロマトグラフィーで単一ピークを与えた。分子量(ラスト法) 230 ($C_{18}H_{22}$ としての計算値 238)。

分析値 C 90.6%, H 9.29%, $C_{18}H_{22}$ としての計算値 C 90.70%, H 9.30%。

その他の諸性質は Table-1 に示した。

アリルベンゼン, ω -ブロムスチレン*, 1,1-ジフェニルエチレン, フェニルアセチレン, トランススチルベン, 1,4-ジフェニルアセチレン, 1,1,2,2-テトラフェニルエチレンなどは同様にして実験を行なった。

2.3 ケイ皮酸の二量化

テトラヒドロフラン 100 ml, リチウム 0.2 mol, ナフタリン 5 g からつくったリチウムナフタリン溶液にケイ皮酸 0.1 mol のテトラヒドロフラン溶液をゆっくりと滴下した。反応液をメタノールで分解後, 水酸化ナトリウム溶液を加え, ついでイソプロピルエーテルで抽出した (A液とする)。水層を硫酸で酸性にしたのちイソプロピルエーテルで抽出した (B液とする)。A液からはナフタリンが回収された。B液のエーテルを留去した残留油をシリカゲルを充てんしたカラムでベンゼン, ベンゼン (50 vol%) + アセトン (50 vol%), ついでアセトンを溶出液として液体クロマトグラフィーを試み, ベンゼン溶出液より 4.6 g (収率 35%) の粗 2,3-ジフェニルアジピン酸を, アセトン溶出液よりケイ皮酸 2 g を含む油

状物 2 g を得た。この粗 2,3-ジフェニルアジピン酸をベンゼン (70 vol%) + テトラヒドロフラン (30 vol%) の混合溶媒で再結晶して精製した。mp 266~267°C, 質量スペクトル: 分子イオンピーク *m/e* 298, そのほかのピーク *m/e* 280, 252, 238, 249, 104, 91, 77。

分析値 C, 72.6%; H, 6.06%。 $C_{18}H_{18}O_4$ としての計算値 C, 72.70%; H, 6.07%。

その他の性質は Table-1 に示した。

ケイ皮酸ナトリウムについても同様にして実験を行なった。

2.4 ガスクロマトグラフィー

つぎの二条件で測定した。条件 A: カラム, SE-30 (10%) + Diasolid, 1.5 m; 温度, 180°C; キャリヤーガス, He 20 ml/min。各化合物の保持時間: 2,3-ジメチル-1,4-ジフェニルブタン, 8 min; 1,4-ジフェニルブテン, 16 min; 1,4-ジフェニルブタン, 6 min。条件 B: カラム, Silicone DC 200 (25%) + Celite 545, 2 m; 温度, 220°C; キャリヤーガス, He 40 ml/min。各化合物の保持時間: 2,3-ジメチル-1,4-ジフェニルブタン, 15 min; 1,4-ジフェニルブテン, 29.5 min; 1,4-ジフェニルブタン, 11.5 min; 1,4-ジフェニルブタジエン, 53 min。

2.5 分析機器

赤外線吸収スペクトルは日本分光株式会社製 IRS 赤外分光光度計, 核磁気共鳴スペクトルは日本電子株式会社製高分解能 4H100 型核磁気共鳴装置, 質量スペクトルは日立製作所製日立二重収斂質量分析計 RMU-2 E, 紫外線吸収スペクトルは日立製 EPS-3 T 型日立自記分光光度計, ガスクロマトグラフは島津コタキ GU-12 型装置を用いてそれぞれ測定した。

3 結果と考察

ω -メチルスチレンのオリゴメリゼーションについてはかなり詳しく報告されているが^{3), 4)}, そのほかのスチレン誘導体についての二量化反応は知られていない。著者らはイソプレン, ブタジエン^{1), 2)}, 1,3-シクロオクタジエン⁵⁾ などの共役ジエンの二量化にすぐれた性能を示すリチウムナフタリンを用いて, 二, 三のスチレン誘導体の二量化反応を試みた。 ω -メチルスチレン (I) を既報の方法によってリチウムナフタリンと反応させたところ, 粗二量体を約 40% の収率で得た。このものは液体クロマトグラフィーで精製することができ, 元素分析, 分子量などの測定から $C_{18}H_{22}$ の組成の二量体 (II) で

* ω -ブロムスチレンの場合のみリチウムを 2 モル当量用いた。

Table-1 The reaction of various aromatic olefins

Olefin	Product	Yield (%)	bp (°C/mmHg)	n_D^t or mp	UV (λ_{max})
ω -Methylstyrene	2, 3-Dimethyl-1, 4-diphenylbutane	30	135~140/5	n_D^{17} 1.5597	263
Allylbenzene	{ 2,3-Dimethyl-1, 4-diphenylbutane ω -Methylstyrene*	30 20	140~145/5	n_D^{19} 1.5522	263
ω -Bromostyrene	{ 1, 4-Diphenylbutene***	21	140~150/5	mp 51°C	262
	{ 1, 4-Diphenylbutane	6	140~150/5		263
	{ Phenylacetylene*	3			
	{ 1, 4-Diphenylbutadiene*	3			
Cinnamic acid	2, 3-Diphenyl adipic acid	35		mp 266~267°C	258
Sodium cinnamate	2, 3-Diphenyl adipic acid	30		mp 268~269°C	258
1, 1-Diphenylethylene	1, 1, 4, 4-Tetraphenyl butane**	20		mp 122~123°C	
Phenylacetylene	1, 4-Diphenylbutane	25	144~146/5	mp 51°C	263
<i>trans</i> -Stilbene	1, 2-Diphenylethane**	30		mp 52°C	
1, 4-Diphenylacetylene	1, 2-Diphenylethane**	30		mp 52°C	
1, 1, 2, 2-Tetraphenylethylene	1, 1, 2, 2-Tetraphenylethane**	30		mp 209°C	

* Infrared absorption spectra and retention times of gas-chromatogram of these compounds agreed with those of authentic samples.

** Infrared absorption spectra and melting points of these compounds agreed with those of authentic samples.

*** Analysis : (Found : C, 92.16; H, 7.70. $C_{16}H_{16}$ requires C, 92.26; H, 7.74%).

あることを認めた。IIは紫外部 263 m μ に微細構造の吸収極大を示すこと、核磁気共鳴スペクトルで Table-1 に示すようにメチル基、メチレン基、メチン基、芳香族プロトンの各シグナルを示すことよりその構造が 2,3-ジメチル-1,4-ジフェニルブタンであることを知った。なおアリルベンゼンからもIIが生成した。これはアリルベンゼンが異性化してIとなり、それが二量化してIIを生成したものと推定される。同様にして 1,1-ジフェニルエチレン、フェニルアセチレン、 ω -ブロムスチレンなどの二量化反応を試み Table-1 にそれらの結果を示す。

一般にアルカリナフタリンは酸素、酸、水などによって容易に分解されやすいことが知られている。しかし、著者らはリチウムナフタリンにケイ皮酸(III)をきわめて徐々に加えると、リチウムナフタリンはほとんど分解されず、白色結晶性のIIIの二量体(IV)が得られることを見いだした。このものは質量スペクトル、元素分析などの結果からIIIの二量体であることを確かめた。また紫外線吸収スペクトルで 258 m μ 付近に吸収極大を示すこと、核磁気共鳴スペクトルなどの結果からその構造は 2,3-ジフェニルアジピン酸(IV)であることを確認した。ケイ皮酸ナトリウムを用いても同様にIVが得られた。

スチルベンのような 1,2-ジ置換エチレンはブチルリチウムと反応して種々の興味ある生成物を与える⁶⁾。著

者らはリチウムナフタリンと *trans*-スチルベン、1,4-ジフェニルアセチレン、1,1,2,2-テトラフェニルエチレンなどの反応を試みたが、二量化は起きず主反応生成物としてそれぞれが還元された飽和化合物を得た (Table-1)。

本研究に用いた二、三のオレフィンの superdelocalizability S_r^E , S_r^N を単純 Hückel 法によって計算し (Table-2), 反応結果と比較考察した。リチウムナフタリンはリチウム陽イオンとナフタリンラジカル陰イオンを生成することが知られている。ナフタリンラジカル陰イオンは親核試薬として反応するが、このような大きな分子は直接反応するよりも電子供与体として反応に寄与するものと考えられる。したがって S_r^N の大きな位置にナフタリンラジカル陰イオンが、 S_r^E の大きな位置にリチウム陽イオンがそれぞれ攻撃しやすいと予想される。たとえば ω -メチルスチレンでは S_r^E の最も大きな値の 3 の炭素にリチウム陽イオンが、 S_r^N の大きな値の 2 の炭素にナフタリンラジカル陰イオンからの電子が移動し

with lithium naphthalene.

NMR (δ , ppm)	IR (cm^{-1})
① 0.8(CH_3 -6 H), 2.5($-\text{CH}_2$ -4 H), 3.3($-\text{CH}-2$ H), 7.2 (aromatic protons 10 H)	2980, 2924, 1700~1900, 1603, 1490, 1450, 1380, 750, 700
② 3, 2($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-4$ H), 5.3~6.3($-\text{CH}=\text{CH}-2$ H), 7.2(aromatic protons 10 H)	1600, 1495, 1450, 960, 740, 770, 690
③ 1.6($-\text{CH}_2$ -4 H), 2.5($-\text{CH}_2$ -Ph 4 H), 7.1(aromatic protons 10 H)	3020, 2950, 2850, 1603, 1493, 1450, 750, 700
④ 2, 3($-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 4 H), 3.35($-\text{CH}-\text{Ph}$ 2 H), 7.35 (aromatic protons 10 H)	1700
⑤ 1.6($-\text{CH}_2$ -4 H), 2.5($-\text{CH}_2$ -Ph 4 H), 7.1(aromatic protons 10 H)	3020, 2950, 2850, 1603, 1493, 1450, 750, 700,

- ① 2,3-dimethyl-1,4-diphenyl butane
 ② 1,4-diphenyl-2-butene
 ③ 1,4-diphenyl-butane
 ④ 2,3-diphenyl adipic acid
 ⑤ 1,4-diphenyl butane

てAのような中間体を生成しこれがカップリングしてBとなり、これが反応停止のときに還元されて 2,3-ジメチル 1,4-ジフェニルブタン (C) が生成するものと考えられる。ケイ皮酸、ケイ皮酸ナトリウムなどもこのようにして説明することができる。

ω -ブロムスチレンの場合には、Table-1 に示すように、ごく微量ではあるが 1,4-ジフェニルブタジエンの生成が認められることから考えて、恐らく S_r^E の最も

$\longrightarrow \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, $\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ph}$
 大きな位置 1 にリチウム陽イオンが攻撃し、 S_r^N の最も大きい位置 2 にナフタリンラジカル陰イオンからの電子が移動し、ついで臭化リチウムの脱離により 1,4-ジフェニルブタジエンが生じ、このものが反応停止のときに過剰のリチウムにより還元されて 1,4-ジフェニルブテン、1,4-ジフェニルブタンが生成したと推定される。またフェニルアセチレンが生成した理由としては ω -ブロムスチレンにリチウム陽イオンのみが反応し、図式のようにして生成したと思われる。この場合、生成したプロトンはナフタリンラジカル陰イオンがひき受けてジヒドロナフタリンになる。

Table-2 The Superdelocalizability S_r^E , S_r^N

	Carbon	S_r^E	S_r^N
1 2 3	0.7436 1.1941 1.4724	0.0770 1.1941 0.6057
1 2 3	1.5525 1.2053 1.2228	0.1239 1.2053 0.8028
1 2 3 4 5	2.2607 0.8473 0.3836 1.0975 0.7068	0.6115 0.4658 1.6209 1.0975 1.9442
1 2	1.4994 0.8426	1.4994 0.8426
1 2 3 4 5	1.1375 0.7485 0.9773 0.8283 0.9527	1.1375 0.7485 0.9773 0.8283 0.9527

Parameters used for the calculation by Hückel Theory.

X	a^*	b^{**}	l^{***}
-Br	1.4	0.14	0.7
=O	2	0.2	$\sqrt{2}$
-OH	0.6	0	0.7

$$* \alpha_x = \alpha + a \beta$$

$$** \alpha_{adj} = \alpha + b \beta$$

$$*** \beta_{C-x} = l \beta$$

終わりに本研究で質量スペクトル、核磁気共鳴スペクトル測定について御便宜をいただいた本学薬学部 栗谷川 福子氏に感謝いたします。
 (昭和 44 年 6 月 2 日受理)

文 献

- 1) K. Suga, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1257 (1967)
- 2) K. Suga, S. Watanabe, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2432 (1967)
- 3) C.L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **66**, 904 (1962)
- 4) R.L. Williams, D.H. Richards, *Chem. Commun.*, 414 (1967)
- 5) K. Suga, S. Watanabe, K. Kamma, *Canad. J. Chem.*, **45**, 933 (1967)
- 6) Y. Okamoto, M. Kato, H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 760 (1969)