超音波照射による、非エーテル系溶媒中での リチウムナフタレニドの調製と 共役モノマーの二量化

(1984年3月27日受理)

須賀 恭一・渡辺 昭次*・藤田 力・土本 勝也・橋本 浩行

1 緒 言

電子供与錯体であるアルカリ金属ナフタレニドはリビング重合の開始剤として広く知られているが、最近種々の有機合成反応にも応用されている。当研究室ではこれまでリチウムナフタレニド、ナトリウムナフタレニドによる共役二重結合をもつイソプレン、ミルセンなどの二量化反応¹⁾、 β -ヒドロキシ酸の合成²⁾、不飽和酸の合成³⁾、ナフタレンのアルキル化⁴⁾などの多くの有機合成反応への応用について報告してきた。

一方、これまでアルカリ金属ナフタレニドの調製にはテトラヒドロフラン (以下 THF と略記する)、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒の使用が不可欠とされてきた。しかしこのようなエーテル系溶媒は高価であり、また過酸化物を生成しやすいなどのため、非エーテル系溶媒の使用が望まれていた。今回溶媒としてベンゼンを用い、*N,N,N',N'*-テトラメチル-1,2-エタンジアミン (以後 TMEDA と略記する) あるいは *N,N,N',N'*-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン (以後 TMDAP と略記する) を配位子として共存させ、超音波を照射することにより容易にリチウムナフタレニドが調製できることを見いだした。本報告では非エーテル系溶媒中超音波照射によって得られるリチウムナフタレニドの調製に適した条件の検討およびイソプレンの二量化など有機合成反応への応用について検討した結果、興味ある知見が得られたのでこれを報告する。

2 実 験

2.1 リチウムナフタレニドの調製とイソプレン [1] の二量化
実験室用超音波洗浄器 (Branson B 32, 45 kHz, 150 W) に漬けた 500 ml 四つ口フラスコ中のナフタレン 6.4 g (50 mmol)、TMEDA 11.6 g (100 mmol)、乾燥ベンゼン (100 ml) に金属リチウム片 0.7 g (100 mmol) を加え超音波を照射しながら乾燥室

素気流下室温で3時間かきまぜると金属リチウム片は完全に消失し溶液は暗紫色を呈した。この時点で超音波の照射を停止し、ついでイソプレン [1] 4.8 g (70 mmol)、乾燥ベンゼン (50 ml) 溶液を4時間で滴下、さらに3時間かきまぜた。その後水 (100 ml) をゆっくり滴下して加水分解しベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液は常法どおり処理したのち減圧蒸留により沸点 52~54°C/20 mmHg でイソプレン二量体混合物 2.9 g を得た (収率 60%)。

同様の方法でシクロヘキサン、トルエンを溶媒としたリチウムナフタレニドの調製とイソプレンの二量化、またベンゼン中 TMDAP その他の種々のアミンを配位子として用いるリチウムナフタレニドの調製とイソプレンの二量化なども試みた。またベンゼン-TMDAP 溶媒中で調製したリチウムナフタレニドによるスチレン、インデンなどの共役系をもつモノマーの二量化についても検討した。

2.2 イソプレン二量体の酸化によるテルペンアルコールの合成

2.1 で調製したベンゼン-TMDAP 溶媒中のリチウムナフタレニドを用いイソプレン [1] 4.8 g (70 mmol) を二量化し、このものを加水分解することなく氷冷下で乾燥酸素ガスを導入して直接酸化することによりテルペンアルコールの合成を試みた。酸化終了後加水分解し常法どおり処理したのち、液体カラムクロマトグラフィーと減圧蒸留を組み合わせる種々のモノテルペンアルコール混合物 2.1 g を得た (収率 39%, bp 81~95°C/5 mmHg)。

3 結果と考察

3.1 非エーテル系溶媒中におけるリチウムナフタレニドの調製と共役モノマーの二量化

配位子として TMEDA を用いベンゼン、トルエン、シクロヘキサンを溶媒としてリチウムナフタレニド (以下「錯体」と略記する) の調製と [1] の二量化を検討した。それぞれ溶媒のみの場合超音波を照射してもまったく反応は起こらなかった。溶媒に TMEDA を加えた場合でも超音波を照射しないと錯体は調製できなかったが、超音波を照射した場合、シクロヘキサン-TMEDA では13時間、トルエン-TMEDA では4時間、ベンゼン-TMEDA では3時間で錯体が調製された。

これらの錯体を用いてイソプレン [1] の二量化反応を行なったところ、シクロヘキサン-TMEDA 中で調製した錯体によってイソプレン二量体は痕跡程度しか生成しなかったが、ベンゼン-

千葉大学工学部工業化学科, 260 千葉市弥生町

- 1) K. Suga, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1257(1967).
- 2) T. Fujita, K. Suga, S. Watanabe, R. Yanagi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **27**, 593(1977).
- 3) T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, H. Nakayama, *Synthesis*, **1979**, 310.
- 4) K. Suga, S. Watanabe, I. Torii, *Chem. Ind. (London)*, **1967**, 360.

Table 1 Preparation of lithium naphthalenide in non-etherial solvents and dimerization of isoprene^{a)}

Solvents	Ligands ^{b)}	Ultra sound	Preparation time of lithium naphthalenide (h)	Yield of dimers (%)	Proportion of dimers [2] : [3]
c-C ₆ H ₁₂	Non	IN	20< ^{c)}		
	TMEDA	OUT	20< ^{c)}		
	TMEDA	IN	13	Trace	Not analyzed
CH ₃ -C ₆ H ₅	Non	IN	20< ^{c)}		
	TMEDA	OUT	20< ^{c)}		
	TMEDA	IN	4	51	72 : 28
C ₆ H ₆	Non	IN	20< ^{c)}		
	TMEDA	OUT	20< ^{c)}		
	TMEDA	IN	3	60	73 : 27
	TMDAM	IN	20< ^{c)}		
	TMDAP	IN	2	68	65 : 35
	1,3-TMDAB	IN	4	32	73 : 27
	1,6-TMDAH	IN	20< ^{c)}		
	PMDTA	IN	20< ^{c)}		
	TMDAP	IN	2	64 ^{d)}	—
	TMDAP	IN	2	81 ^{e)}	—

a) Naphthalene 50 mmol, ligands 100 mmol, metallic lithium 100 mmol, isoprene 70 mmol and solvents 100 ml were used under dry nitrogen atmosphere.

b) TMEDA (CH₃)₂N(CH₂)₂N(CH₃)₂, TMDAP (CH₃)₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂, TMDAM (CH₃)₂NCH₂N(CH₃)₂, 1,3-TMDAB (CH₃)₂N(CH₂)₂CH(CH₃)N(CH₃)₂, 1,6-TMDAH (CH₃)₂N(CH₂)₆N(CH₃)₂, PMDTA (CH₃)₂N(CH₂)₂N(CH₃)(CH₂)₂N(CH₃)₂

c) Lithium naphthalenide cannot be prepared.

d) Monomer is styrene.

e) Monomer is α -methylstyrene.

Table 2 Syntheses of C-10 alcohols by direct oxidation^{a)} of isoprene dimer dianions

Solvents	Yield of ^{b)} dimers (%)	Yield of ^{b)} alcohols (%)	Proportion of alcohols (%)		Proportion of ^{c)} monoalcohols(%)							Proportion of ^{c)} diols (%)	
			Mono alcohols	Diols	A	B	C	D	E	F	G	H	I
C ₆ H ₆ -TMEDA	21	39	92	8	5	10	2	35	39	8	1	80	20
C ₆ H ₆ -TMDAP	27	42	93	7	6	10	1	33	40	8	2	78	22

a) Reaction conditions : 0°C, 2 h.

b) Isolated yield.

c) Based on G. L. C. analysis.

A, C, H, I : structures cannot be analyzed

B : 2,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol

D : (2Z)-2,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol

E : (2E)-2,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol

F : (2Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (nerol)

G : (2E)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (geraniol)

TMEDA 中ではイソプレン二量体混合物が収率 60% で得られた。IR, NMR, GC を標準品と比較した結果, 2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン [2] (73%), 2,6-ジメチル-2,6-オクタジエン [3] (27%) の混合物であることがわかった。著者らは THF-ト

ンを滴下するとイソプレンの二量化は起こらず, イソプレンとトルエンが反応した物質を与えることを報告したが⁵⁾, トルエン-TMEDA 中で調製した錯体ではこのような反応は起こらずイソプレン二量体混合物が収率 51% で得られた。

つぎに溶媒をベンゼンとし配位子を変えて錯体の調製とイソプレンの二量化について検討し, 表 1 に示すような結果を得た。

表 1 から明らかなように錯体の調製にはベンゼン-TMEDA あるいはベンゼン-TMDAP を溶媒として用いるのがもっとも適当であると思われる。なお溶媒および配位子の特性についての詳細

ルエン混合溶媒中で調製したナトリウムナフタレニドにイソプレ

5) 藤田 力, 須賀恭一, 渡辺昭次, 日化, 1973, 2182.

は目下検討中である。

THF 中で調製した錯体によるスチレン, α -メチルスチレンなどの二量化反応は高度のオリゴマーを生成しやすく反応の制御が非常に困難であることはすでに報告したが⁶⁾, ベンゼン-TMDAP 中で調製した錯体を用いると収率よくスチレン, α -メチルスチレンを二量化することができた。すなわちイソプレンの二量化と同様の条件で反応を行なうことによりスチレンから 1,4-ジフェニルブタンを収率 64% で, また α -メチルスチレンから 2,5-ジフェニルヘキサンを収率 81% で得ることができた。しかし THF 中で調製した錯体では容易に二量化されるインデン, 1,3-シクロオクタジエンはまったく反応せず原料が回収された。

3.2 テルペンアルコールの合成

リチウムナフタレニドを用いるイソプレンの二量化反応ではラジカルカップリングという形で反応が進行すると考えられ^{7,8)}, イ

ソブレン二量体は加水分解までジアニオンの形で存在すると思われる。これを酸素ガスを通じ直接酸化することにより C-10 アルコールを合成することを検討したところ, 収率 40% 前後で種々の C-10 アルコール混合物が得られた。結果を表 2 に示す。構造は IR, NMR, GC を標準品と比較し決定した。

以上のように超音波を照射することにより非エーテル系溶媒中においてリチウムナフタレニドの調製が可能であり, エーテル系溶媒中のリチウムナフタレニドと同様にイソプレンの二量化反応に有効であることがわかった。さらにスチレン, α -メチルスチレンに対しては THF 中で調製したリチウムナフタレニドとは異なった挙動を示したことは非常に興味深く, 今後共役モノマーのオリゴメリゼーション以外の有機合成反応への応用が期待される。

6) S. Watanabe, K. Suga, T. Watanabe, *Aust. J. Chem.*, **25**, 1583(1972).

7) 須賀恭一, 渡辺昭次, 藤田 力, 国吉正之, 油化学, **18**, 878(1969).

8) 須賀恭一, 渡辺昭次, 藤田 力, 渡辺 徹, 油化学, **19**, 1090(1970).

Special Articles on

the Progress of Generating Active Species in Chemistry—Note—

Preparation of Lithium Naphthalenide in Non-Etherial Solvents under Ultrasound Irradiation and Dimerization of Conjugated Monomers

Kyoichi SUGA, Shoji WATANABE*, Tsutomu FUJITA, Katsuya TSUCHIMOTO and Hiroyuki HASHIMOTO

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University;
Yayoicho, Chiba-shi 260 Japan*

It was found that lithium naphthalenide can be prepared from metallic lithium and naphthalene in non-etherial solvents such as benzene-*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-ethane diamine (TMEDA) or benzene-*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-diamine (TMDAP) under ultrasound irradiation. Dimerization of isoprene [1] and synthesis of terpene alcohols by direct oxidation of isoprene dimer dianions can be achieved with lithium naphthalenide prepared in such non-etherial solvents.