

(8-ジシクロペンタジエニル) ジフェニルメチルアルコールの熱分解反応

熊谷隆至・菊池由未香 (愛媛大学教育学部化学教室)

(平成17年6月3日受理)

Thermal Decomposition of (8-Dicyclopentadienyl)diphenylmethyl Alcohol

Takashi KUMAGAI, Yumika KIKUCHI

欧文抄録

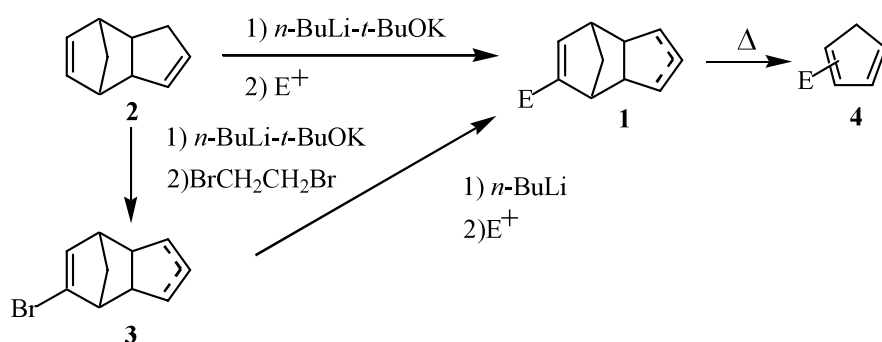
The thermal decomposition of dicyclopentadiene derivative, (8-dicyclopentadienyl)diphenylmethylalcohol, in organic solvents with Silica gel or anhydrous copper(II) sulfate as adducts have been investigated. Using *o*-dichlorobenzene as solvent, yields of 6,6-diphenylfulvene were higher.

Key words : Dicyclopentadiene, Thermal Decomposition, Fulvenes

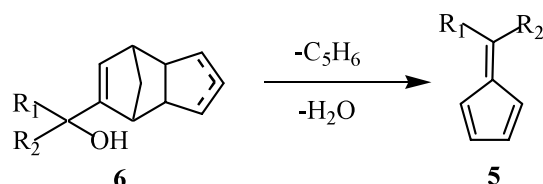
キーワード：ジシクロペンタジエン，熱分解，フルベン

1. はじめに

8-置換ジシクロペンタジエン(1)は、ジシクロペンタジエン(2)を *n*-BuLi-KOBu-*t* でポタシオ化した後、求電子試薬を作用させることにより容易に得られる。あるいは求電子試薬に1,2-ジブromoエタンを用いたときに生成するブromoジシクロペンタジエン(3)を *n*-BuLi でリチウム-ハロゲン交換反応させリチオ化して、同様に反応させても生成する。これらの8-置換ジシクロペンタジエン(1)は、熱分解することにより相当するシクロペンタジエン(4)に誘導可能であると期待できるものである¹⁾。



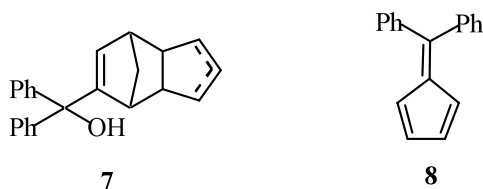
筆者らはフルベン(5)を合成するために、求電子試薬としてカルボニル化合物を用いて合成したジシクロペンタジエニルメチルアルコール誘導体(6)の熱分解反応を行った。これは熱による脱シクロペンタジエン、さらに脱水を試みたものである。熱分解の方法としては電気炉を用いるものと、有機溶媒中で加熱するものが有効であることを示した²⁾。



熱分解の2通りの方法のうち通常の実験室で容易に行える方法として、有機溶媒中での熱分解に着目し、さらにその検討を行ってきた。その結果、有機溶媒単独で熱分解するより、反応系に適切な付加物を加えると収率が向上することを明らかにした³⁾。付加物としては、0.25gのシリカゲル、アルミナを用いたが、特に両者ともキノリン中での熱分解反応が最も良い結果を示した。しかしそれらの量関係についてはまだ十分な検討を行っていなかった。そこで、今回、前報で収率の良かったシリカゲルについて、加える量を様々に変えて熱分解反応を行ったので、その結果について述べたいと思う。さらに、無水硫酸銅についてもいくつか検討したので、その結果も併せて報告する。

2. 結果及び考察

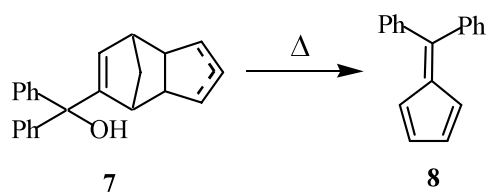
熱分解に使用する出発物質としては、(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(7)(以下ベンゾフェノン誘導体)を用いることにした。



これは、この化合物がプロモジシクロペンタジエン(3)と求電子試薬としてのベンゾフェノンより高収率で得られることと、熱分解、さらに脱水がおこって生成するジフェニルフルベン(8)は比較的熱に安定であり、この化合物が高収率で得られなければ一般的な方法としては適当でないと判断できるためである。

また、熱分解反応に使う有機溶媒としては、デカリン、 α -ジクロロベンゼン、フタル酸ジメチル、キノリンを用いた。

2-1 付加物としてシリカゲルを用いた熱分解反応



2-1-1 デカリン中での反応

まず、付加物のシリカゲルを用いずに反応させた。これは、この反応結果がシリカゲルを使用した時の基準になると考えたからである。ベンゾフェノン誘導体(7)100mgに窒素雰囲気下デカリン2 mlを加え180℃で3時間攪拌した。デカリンは非極性物質であり、TLC上もフルベンより、Rf値が大きい。そこで、空冷後そのままシリカゲルカラムクロマトグラフィーでデカリンを除去することなく分離することにした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、ジフェニルフルベン(8)を単離したところ、収率は8%であった。また回収されたベンゾフェノン誘導体(7)は34%であった。これは、前報³⁾に比較すると、ジフェニルフルベン(8)の収率はわずかであるが上がり、回収率は半分程度になった。この理由については定かではないが、微量の実験であるため、実験者の技術的な面によるのかもしれない。

続いてシリカゲルを付加物として用い、熱分解反応を試みた。ここで使用するシリカゲルは、市販のシリカゲルをそのまま使用した。ベンゾフェノン誘導体(7)100mgを窒素雰囲気下、デカリン2 mlに溶かしシリカゲル10mgを加え、180℃で3時間攪拌した。空冷後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。ジフェニルフルベン(6)の収率は10%とわずかに向上した。なお、回収されたベンゾフェノン誘導体(7)は33%であった。シリカゲルを用いることで、わずかであるが収率が向上したことから、さらにシリカゲルの量、反応温度について検討を行った。

同様の操作方法により、シリカゲルを100mgにして反応を行った。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、単離したところ、ジフェニルフルベン(8)の収率は18%とさらに向上した。なお、原料回収は7%であった。次に、シリカゲルの量を300mgにして、先ほど述べたものと同じ条件で実験を行ったところ、ジフェニルフルベン(8)の収率は23%とシリカゲル100mgのときより向上した。原料回収は8%とほぼ同じであった。

次に、反応温度を190℃にして、シリカゲルを100mg加えて実験を行ったところ、ジフェニルフルベン(8)の収率は30%と180℃のときより向上した。しかし、原料回収は2%とわずかであった。これらの実験結果から、

収率は必ずしも満足のいくものではなかったが、この反応におけるシリカゲルの効果を確認できた。

表1 デカリン-シリカゲルを用いた熱分解反応

シリカゲル(mg)	反応温度(°C)	反応時間	8の収率(%)	回収率(%)
なし	180	3	8	34
10	180	3	10	33
100	180	3	18	7
	190	3	30	2
300	180	3	23	8

なお、反応後ジフェニルフルベン(8)以外に、前報³⁾でも述べたRf値の低い物質も得られている。しかし収量も少なく、特に分析は行っていないが、ジフェニルフルベンの二量体と推定しているものである。

2-1-2 α -ジクロロベンゼン中での反応

続いて溶媒を α -ジクロロベンゼンに変えて反応を行うことにした。デカリンの場合と同様に、まず、シリカゲルを加えず熱分解反応を行うことにした。

ベンゾフェノン誘導体(7) 100mgを窒素雰囲気下、 α -ジクロロベンゼン2 mlに溶かし、180°Cで3時間攪拌した。反応終了後、デカリンの場合と同じように反応生成物を直接シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。単離したものを濃縮したところ、ジフェニルフルベン(8)に α -ジクロロベンゼンが混入していたため、再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離を行った。その結果、ジフェニルフルベン(8)の収率は11%であった。これも前報³⁾より少し低いものであった。このように、 α -ジクロロベンゼン中での反応では、TLC上ジフェニルフルベン(8)と α -ジクロロベンゼンのRf

値が近く、カラムクロマトグラフィーを繰り返す必要があった。

次に、シリカゲルを10mg, 100mg, 300mgと増やしていき、先に述べたものと同じ操作で実験した。シリカゲルを10mg, 100mg, 300mg用いた場合の収率はそれぞれ36, 24, 22%となった。この場合シリカゲル10mgを用いた場合の収率が最も高く、シリカゲルを多く加えると収率が下がるという結果になり、デカリンの実験結果とは逆のものとなった。この理由については定かではないが、興味深い実験結果である。

さらに、最も収率のよかったシリカゲル10mgの条件下で、反応時間を5時間と長くしてみた。収率は44%と期待通り向上したが、原料回収は得られなかった。次に反応温度を190°Cにして、3時間反応させたところ、収率は49%となり、今までの中で最高のものとなった。しかしこの場合も原料回収はほとんど得られなかった。また、温度はそのまま反応時間を30分にしてみたところ、収率は37%とまずまずの結果が得られた。このように、 α -ジクロロベンゼン-シリカゲルを用いた熱分解反応はフルベンの合成に比較的有效であるように思われる。

表2 α -ジクロロベンゼン-シリカゲルを用いた熱分解反応

シリカゲル(mg)	反応温度(°C)	反応時間(h)	8の収率(%)	回収率(%)
なし	180	3	11	34
10	180	3	36	20
	180	5	44	—
	190	0.5	37	14
	190	3	49	—
100	180	3	24	7
300	180	3	22	26

2-1-3 フタル酸ジメチル中での熱分解反応

続いて溶媒をフタル酸ジメチルに変えて反応を行うことにした。フタル酸ジメチルは前報³⁾では用いていないが、沸点が283.7℃⁴⁾であり、熱分解に使える有機溶媒として検討する価値があると思われる。

ベンゾフェノン誘導体 (7) 100mgを窒素雰囲気下、フタル酸ジメチル 2 ml に溶かし、180℃で3時間攪拌した。反応後の粗生成物は粘性が高く、これはフタル酸ジメチルに起因するものと思われる。いままで述べてきた方法と同じく直接カラムクロマト管中のシリカゲルに吸着させようとしたが、その粘性のために展開が不可能であり、実験を中止した。

いくつか分離方法を検討してみたところ、フタル酸ジ

メチルは *n*-ヘキサンにほとんど溶けないが、出発物質 (7) とジフェニルフルベン (8) は *n*-ヘキサンに溶けることから、反応粗生成物に *n*-ヘキサンを加え、よく振り、*n*-ヘキサン可溶部をピペットで集めるという操作を繰り返し行うことにした。

そこで、シリカゲル300mgを加え同様に反応を行った。反応処理後、集めた *n*-ヘキサン層を濃縮し、その後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離したところ、ジフェニルフルベン (8) が29%の収率で得られた。この収率は必ずしも高いものではなく、反応処理も比較的操作用しにくいいため、フタル酸ジメチルを使った反応はこれ以上行わなかった。

表3 フタル酸ジメチル-シリカゲルを用いた熱分解反応

シリカゲル(mg)	反応温度(℃)	反応時間(h)	8の収率(%)	回収率(%)
300	180	3	29	11

2-1-4 キノリン中での熱分解反応

続いて溶媒をキノリンに変えて反応を行うことにした。

キノリンは単独で用いても比較的収率良くフルベンに誘導でき、また前報³⁾で報告したように付加剤を加えたときも最も良い結果が得られている。シリカゲルの量を変える事により、どのように反応性が変わるのかは興味深いものである。

まず、今までと同様にシリカゲルを加えずに反応を行った。ベンゾフェノン誘導体 (7) 100mgを窒素雰囲気

下、キノリン 2 ml に溶かし、180℃で3時間攪拌した。キノリンは塩基性のため、エーテル抽出を行い、塩酸で除去することにした。反応処理後、濃縮した残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。ジフェニルフルベン (8) の収率は45%と比較的好収率であった。次に、シリカゲルを10mg, 100mg, 300mgと加えていき、先に述べたものと同じ実験を行った。しかし、シリカゲルを10mg使った場合、ジフェニルフルベン (7) の収率は32%であり、シリカゲル100mgの場合は、35%、シリカゲルを300mgの場合は、22%となった。

表4 キノリン-シリカゲルを用いた熱分解反応

シリカゲル(mg)	反応温度(℃)	反応時間(h)	8の収率(%)	回収率(%)
なし	180	3	45	-
10	180	3	32	-
100	180	3	35	-
300	180	3	22	-

キノリンの場合はシリカゲルを用いると逆に収率が下がることが明らかになった。これはシリカゲルが弱酸性であることに起因しているのかもしれないが、その理由は定かではない。また、前報³⁾では、シリカゲルを

0.25g用いたときに、収率は51%と比較的高かったが、今回の実験では必ずしも良い結果が得られていない。これらの原因として考えられるのは、抽出時の粗収量の少なさである。したがって、比較的微量で実験を行って

るため、収率は実験者の技術的な面にかなり左右されることも考えられる。今後の検討課題の一つと思われる。

2-2 付加物として無水硫酸銅を用いた熱分解反応

2-2-1 *o*-ジクロロベンゼン中での反応

次に付加物として、無水硫酸銅を使い熱分解反応を試みることにした。実験で使用した無水硫酸銅は、市販の硫酸銅五水和物を加熱して使用した。強熱することにより、硫酸銅はわずかに青みがかかった結晶となり、乾燥剤を入れたデシケーター中で保存した。

無水硫酸銅は、水が存在すると五水和物になることが知られている。したがって理論的にはベンゾフェノン誘導体(7)の1/5モル当量あれば良いことになる。そこで、まずベンゾフェノン誘導体(7)と無水硫酸銅の比を5:1にして反応させることにした。

ベンゾフェノン誘導体(7) 100 mgに窒素雰囲気下、

o-ジクロロベンゼン 2 ml, 無水硫酸銅10 mg (0.2モル当量)を加え、180℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したところ、ジフェニルフルベン(8)の収率は36%と向上した。なお、原料回収は15%であった。また、反応時間を短くしてみたが、収率に大きな変化はなく、比較的反応速度が速いものだと推定される。

次に無水硫酸銅の量を理論量の2倍加え、180℃で1時間反応させた。反応処理後、精製したところジフェニルフルベン(8)の収率は52%とさらに向上した。原料回収も多いため、反応時間を3時間にしてみた。しかし、収率、原料回収とも大きな変化はなかった。

そこで過剰の無水硫酸銅を用いて反応をさせることにした。無水硫酸銅5モル当量を用いて反応させたが、収率は逆に46%と低下した。

表5 *o*-ジクロロベンゼン-無水硫酸銅を用いた熱分解反応

無水硫酸銅(モル当量)	反応温度(℃)	反応時間(h)	8の収率(%)	回収率(%)
0.2	180	0.13	32	19
	180	0.5	36	25
	180	1	36	15
0.4	180	1	52	45
	180	3	51	46
5	180	2	46	49

2-2-2 デカリン中での反応

次に、溶媒をデカリンに変えて同様に反応を行った。

ベンゾフェノン誘導体(7) 100 mgを窒素雰囲気下、デカリン 2 mlに溶かし0.4モル当量の無水硫酸銅20 mgを加え、180℃で3時間反応させた。デカリンを減圧留

去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。しかしジフェニルフルベン(8)の収率は29%と高いものではなかった。なお、回収されたベンゾフェノン誘導体(7)は32%であった。期待したような結果は得られないと判断できたため、これ以上実験は行わなかつ

表6 デカリン-無水硫酸銅を用いた熱分解反応

シリカゲル(mg)	反応温度(℃)	反応時間(h)	8の収率(%)	回収率(%)
300	180	3	29	32

た。

以上述べてきたように、付加物としてシリカゲル、無水硫酸銅を用いた場合、有機溶媒に*o*-ジクロロベンゼンを用いたときに最も良い結果が得られた。しかし、無水

硫酸銅を用いた反応では比較的良い結果が得られているが、溶媒の留去方法として減圧蒸留を行っているため、加熱時間がさらに増えている可能性も否定できない。

また、反応温度がより高くなれば収率は向上するのは

当然と考えられる。事実いくつかの実験では180℃よりも190℃のほうが良い結果を得ている。しかし、装置の耐久性などを考慮すると、180℃のほうが望ましいと考えている。今後はさらに様々な付加物の検討を行っていききたい。

3. 実験の部

熱分解に用いた有機溶媒であるデカリン、 α -ジクロロベンゼン、フタル酸ジメチルおよびキノリンは市販品をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーに用いたヘキサンは五酸化リンから、酢酸エチルはそのまま蒸留して使用した。1.6M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (Aldrich) は Gilman 法によって定量して使用した⁵⁾。THFはジフェニルケチル (ベンゾフェノン-金属ナトリウム) により反応直前に蒸留したものを使用した。反応および分離に使用したシリカゲルはシリカゲル 60 (Merck, 70-230メッシュ) を、またTLCはTLCアルミシートシリカゲル 60F₂₅₄ (Merck) を 5×1 cmに切断後使用した。

IRスペクトルの測定は日立215型赤外分光光度計を使用し、NMRスペクトルは日本電子JNM-MY60型核磁気共鳴装置を用いて測定した。

実験後の廃液等は、「愛媛大学における排水、廃液についての手引」にしたがって処分した。

(8-ジシクロペンタジエニル) ジフェニルメチルアルコール (7)

セプタムキャップ、窒素の入った風船を取り付けた三方コックを付し、熱乾した25 ml 二頸フラスコに8-ブromoジシクロペンタジエン (3) (2 ml, 15.16mmol), THF (8 ml) を入れ、-50~-55℃に冷却 (エタノールドライアイス) した。1.6M *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (8.5 ml, 13.64mmol) を注射筒にて滴下したところ、約40分後白濁が認められた。さらに10分間かくはんした後、ベンゾフェノン (2.210 g, 12.13mmol) を加えた。ゆっくり室温まで温度を上げ、30分間反応させた。ついで飽和食塩水 (20 ml), エーテル (15 ml) を加え、二層に分離後エーテル層は無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル90g, 溶離液: *n*-ヘキサン-

酢酸エチル (30:1) → (10:1)) にて分離したところ、3.711 gの無色油状物8-ジシクロペンタジエニルジフェニルメチルアルコールを単離した。収率97%。物理データは参考文献2) を参照されたい。

6,6-ジフェニルフルベン (8)

有機溶媒中での熱分解反応の例として *o*-ジクロロベンゼン中での反応例を示す。

(8-ジシクロペンタジエニル) ジフェニルメチルアルコール100 mgをなす型フラスコにはかり取り、減圧乾燥を行った。*o*-ジクロロベンゼン2.5 mlを加え、窒素の入った風船を取り付けた三方コックを付した連結管 (30 cm) を取り付ける。あらかじめ180℃に熱してあるオイルバスにつけた。3時間かくはんした後、空冷した。水15 ml, エーテル15 mlを加え、2層に分離後、エーテル層は飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル12g, 溶離液: *n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン-酢酸エチル (30:1) にて分離したところ、13.2 mgの赤色結晶6,6-ジフェニルフルベンを単離した。収率11%。なお回収率は34%であった。

参考文献

- 1) T. Kumagai, M. Aga, K. Okada, and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1428 (1991).
- 2) T. Kumagai, M. Ohno, K. Mitani, K. Yamamoto, and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 301 (1995).
- 3) 熊谷隆至, 愛媛大学教育学部紀要, 第51巻, 第1号, p175 (2004).
- 4) 有機合成化学協会編, "有機化合物辞典", 講談社 (1985).
- 5) 日本化学会編, "新実験化学講座 基本操作 [I]", 丸善 (1975) p.342.