

乾燥剤を付加物として用いた (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の熱分解反応

熊谷隆至・山本千春 (化学教室)

(平成18年6月2日受理)

Thermal Decomposition of (8-Dicyclopentadienyl)diphenylmethyl Alcohol with drying agents as adducts

Takashi KUMAGAI, Chiharu YAMAMOTO

欧文抄録

The thermal decomposition of (8-dicyclopentadienyl)diphenylmethyl alcohol in organic solvents with anhydrous magnesium sulfate, sodium sulfate, or calcium chloride as adducts have been investigated. Using quinoline-sodium sulfate, yields of 6,6-diphenylfulvene were higher.

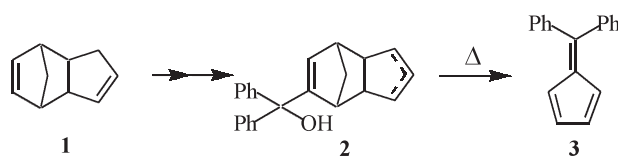
Key words : Dicyclopentadiene, Thermal Decomposition, Fulvenes

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

筆者らは、ジシクロペンタジエン (1) からジシクロペンタジエニルメチルアルコール誘導体を合成し¹⁾, その熱分解反応について研究してきた²⁾。特に、ベンゾフェノンとジシクロペンタジエニルアニオンとの反応により得られる (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 (2) (以下ベンゾフェノン誘導体) を熱分解し、脱シクロペンタジエンと脱水を起こさせ、ジフェニルフルベン (3) を合成する方法について詳細に検討してきている^{3, 4)}。ベンゾフェノン誘導体 (2) を用いている理由は、ベンゾフェノン誘導体 (2) が比較的収率よく合成でき、さらにUVを吸収するため、反応の追跡が容易な点があげられる。また、熱分解生成物であるジフェニルフルベン (3) は熱的に安定であることから、ベンゾフェノン誘導体 (2) の熱分解反応が収

率よく進まなければ、他の (8-ジシクロペンタジエニル)メチルアルコール誘導体の熱分解への応用も期待できないからである。



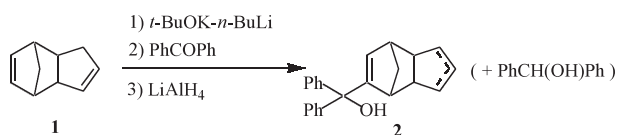
この熱分解反応の方法については、適当な付加物を加えた有機溶媒中での加熱を中心に行ってきた。この方法は特殊な装置も必要なく、通常の実験室で行うことが可能であり、また技術的にも比較的容易だと考えられる。ここで、付加物としては、クロマトグラフィーでよく用いられるシリカゲル、アルミナ、およびフロリジルと、また脱水能力の大きい無水硫酸銅を使用した。有機溶媒としては、沸点が180℃以上のデカリン、 α -ジクロロベンゼン、*N,N*-ジメチルアニリン、キノリン、フタル酸ジメチルを用いて熱分解反応を行ってきた。その結果、キノリン-シリカゲル、 α -ジクロロベンゼン-無水硫酸銅の結果が比較的良いものであったが、収率は50%を少し超える程度であり、さらなる検討が必要であると思われる。また、付加物と有機溶媒の組み合わせによって、収率が大きく異なることも明らかになっている。

ここで比較的良い結果を出した付加物は、脱水性の認められるものである。そこで、今回は、有機化学実験等で乾燥剤としてよく用いられる、硫酸マグネシウム

MgSO₄, 硫酸ナトリウム Na₂SO₄, 塩化カルシウム CaCl₂ を付加物として選択した。ここでは、これらを付加剤として用いたベンゾフェノン誘導体 (2) の熱分解反応を行ったので、その結果について報告する。

2. 結果及び考察

先に述べたように、熱分解に使用する出発物質としては、ベンゾフェノン誘導体 (2) を用いている。この化合物の合成については、従来、プロモジシクロペンタジエンに *n*-ブチルリチウム *n*-BuLi を作用させ、ハロゲンリチウム交換反応を起こさせ、次にベンゾフェノンを加えるという方法をとっていた。しかしこの方法で必要な *n*-BuLi ヘキサン溶液は数 ml である。市販の *n*-BuLi ヘキサン溶液で最も容量の小さなものは 100 ml であり、またあまり安定でないため冷蔵庫に保管していても次第に劣化していく。そのため大部分を廃棄せざるを得ない。さらに、*n*-BuLi は危険物第 3 類に属する発火性をもっている。そこで今回は、経済性、安全性を考慮して、ジシクロペンタジエンから直接合成する方法について検討することにした。この方法により、反応直前に購入した *n*-BuLi ヘキサン溶液 100 ml 全てを使用し、大量にベンゾフェノン誘導体 (2) を合成することが可能である。しかしこの方法で問題になる点は、生成されるベンゾフェノン誘導体 (2) と原料のベンゾフェノンの TLC における R_f 値がほぼ同じであり、クロマトグラフィーによる分離が難しい点があげられる。プロモジシクロペンタジエンを出発物質とする場合は、ベンゾフェノンの量を少なめに調整することにより、この問題点を回避できる。しかし今回はできるだけ収量も増やしたいため、この方法は好ましいものではない。そこで合成したベンゾフェノン誘導体 (2) と原料のベンゾフェノンの混合物からベンゾフェノンのみを還元して分離する方法について検討することにした。



カリウム-*t*-ブトキシド KO-*t*-Bu-*n*-BuLi 塩基錯体にジシクロペンタジエン (1) を加え、さらにベンゾフェノ

ンを反応させることにより、目的とするベンゾフェノン誘導体 (2) を合成した。反応粗生成物を TLC で分析すると、UV の強い吸収から、ベンゾフェノンもかなりの量が存在していると予想された。そこで、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、ベンゾフェノン誘導体 (2) を含むフラクション I ~ III を得た。このうちフラクション III について、NMR よりその半分がベンゾフェノンであると推定されたため、必要な水素化リチウムアルミニウム LiAlH₄ の量を計算し、反応させた。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離したところ、白色結晶が得られた。プロモジシクロペンタジエンから合成した場合は、無色油状物になることが多く、この方法のほうがより精製した状態で得ることができると思われる。なお、生成物は、NMR と IR で分析し、目的生成物であることを確認した。このようにして得られたベンゾフェノン誘導体 (2) を用いて熱分解を試みることにした。

今回熱分解に使用する有機溶媒は、*o*-ジクロロベンゼン、デカリン、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA)、およびキノリンである。HMPA は付加物を用いた熱分解では初めて使用するが、沸点が 230 ~ 232 °C⁵⁾ であり、十分検討するに値すると思われる。また付加物としては、先に述べたように、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、塩化カルシウムを用いることにした。これらは加熱することにより、その脱水能力は落ちる場合もあり、脱水性は必ずしも期待できないが、触媒としての作用の可能性もあり、今回の熱分解に使用することにした。反応系に加える付加物の量は、前報⁴⁾ と同様に、まず 100mg を加えて反応させ、加えないときと比較して極端に収率が下がっていないときには、さらに 10mg, 300mg と量を変えてその反応性を検討することにした。また、反応温度はすべて 180 °C とし、反応時間は 3 時間を基本とした。

2-1. 付加物として硫酸マグネシウムを用いた熱分解反応

2-1-1. *o*-ジクロロベンゼン中での反応

まず硫酸マグネシウムを付加物として用い、熱分解反応を試みた。ここで使用する硫酸マグネシウムは市販の硫酸マグネシウム (和光純薬工業, 化学用) をそのまま使用した。ベンゾフェノン誘導体 (2) 100mg を窒素雰

雰囲気下、*o*-ジクロロベンゼン 2 ml に溶かし硫酸マグネシウム 100mg を加え、180℃で3時間加熱した。空冷後、反応粗生成物を直接シリカゲルクロマトグラフィーにより精製をおこなったところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は44%であった。また、回収されたベンゾフェノン誘導体(2)は38%であった。

付加物を加えずに*o*-ジクロロベンゼン中で直接加熱した場合のジフェニルフルベン(3)の収率は11%であった⁴⁾。硫酸マグネシウムを用いることで、収率の向上が確認されたことから、さらに硫酸マグネシウムの量について検討を行った。同様の操作方法により、硫酸マグネシウムを10mgにして反応を行った。反応終了後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、単離したところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は11%となり、硫酸マグネシウムを加えないときとほぼ同じになった。なお、原料回収は38%であった。次に、硫酸マグネシウムの量を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(3)の収率は29%と硫酸マグネシウムを加えないときよりは向上したものの、硫酸マグネシウム100mgのときよりは下がった。このように、多少の収率の向上は認められたが、これ以上の収率は望めないものと考えられた。

なお、TLC上には、ジフェニルフルベン(3)、原料のベンゾフェノン誘導体(2)以外に、Rf値の小さい物質も得られたが、収量が少なく、特に分析は行っていない。しかし、これは脱シクロペンタジエン生成物の二量体と考えているものである³⁾。

2-1-2. デカリン中での反応

続いて溶媒をデカリンに変えて反応を行うことにした。*o*-ジクロロベンゼンの場合と同様に、硫酸マグネシウム100mgを使用し、先に述べたものと同じ操作で実験した。その結果、ジフェニルフルベン(3)の収率は26%となり、硫酸マグネシウムを加えないときよりも向上した。そこで、硫酸マグネシウムの量を10mg、300mgと変え反応させたところ、収率はそれぞれ19、29%となり、硫酸マグネシウムの量を増やすごとに収率が少しずつ向上する結果となった。しかし、必ずしも満足のいく結果ではなかった。さらに、硫酸マグネシウム100mgの条件下で、反応時間を倍の6時間と長くしてみ

た。収率は33%となり、通常3時間のときより向上したが、大きな変化とはいえないと考えられる。

2-1-3. HMPA中での反応

続いて溶媒をHMPAに変えて反応を行うことにした。HMPA中での反応は今回が初めてであり、反応の基準とするため硫酸マグネシウム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(2)100mgを窒素雰囲気下、HMPA 2 ml に溶かし、180℃で3時間攪拌した。反応終了後、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(3)にHMPA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(3)の収率は19%であった。

次に、硫酸マグネシウムを100mgを加え、先に述べたものと同じ操作で実験をしたところ、収率は41%と高くなった。そこで硫酸マグネシウム10mg、300mgと変えて、同様に熱分解反応をしたところ、収率はそれぞれ36、45%となり、硫酸マグネシウムの量を増やすごとに収率が向上することが明らかになった。しかし、収率は50%以下であり、条件を変えても劇的な変化は認められないと考えられた。

2-1-4. キノリン中での反応

続いて溶媒をキノリンに変えて反応を行うことにした。前項と同じように、硫酸マグネシウムを100mg用いて実験を行った。ジフェニルフルベン(3)の収率は43%となり、硫酸マグネシウムを加えないときとほとんど同じ値となった。さらに10mg、300mgと変えて実験したところ、収率は両者とも49%となった。結果から明らかのように、収率に若干の差はあるが、ほぼ同じである。したがってキノリンを用いた場合には、付加剤としての硫酸マグネシウムの効果は全く認められないと考えられる。

付加物として硫酸マグネシウムを用いた熱分解反応の結果を表1にまとめた。

表1 付加物として硫酸マグネシウムを用いた熱分解反応

有機溶媒	MgSO ₄ (mg)	3の収率(%)	回収率(%)
o-ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	10	11	38
	100	44	32
	300	29	49
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	10	19	38
	100	26	16
	100*	33	23
	300	29	37
HMPA	—	19	47
	10	36	40
	100	41	57
	300	45	47
キノリン	— ⁴⁾	45	45
	10	49	31
	100	43	46
	300	49	31

*：反応時間6時間

2-2. 付加物として硫酸ナトリウム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、硫酸ナトリウムを用いた熱分解反応を試みることにした。実験で使用した硫酸ナトリウムは、市販の硫酸ナトリウム（関東化学，1級）をそのまま使用した。

ベンゾフェノン誘導体（2）に窒素雰囲気下o-ジクロロベンゼン2 ml，硫酸ナトリウム100mgを加え180℃で3時間加熱した。反応終了後，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，ジフェニルフルベン（3）を単離したところ，収率はわずか1%であった。また回収されたベンゾフェノン誘導体（2）は43%であった。このように硫酸ナトリウムを加えない時よりも収率が大幅に減少しており，硫酸ナトリウムの量を変えたとしても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った。

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の実験を行った。硫酸ナトリウム100mgを用いて同様に反応させ，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ところ，ジフェニルフルベン（3）の収率は3%であった。また回収されたベンゾフェノン誘導体（2）は54%であった。硫酸ナトリウムを加えない時よりも収率が大幅に減少しており，o-ジクロロベンゼンのときと同様に，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った。

2-2-3. HMPA中での反応

次に溶媒をHMPAに変えて同様の実験を行った。硫酸ナトリウム100mgを加え180℃で3時間反応させ，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，ジフェニルフルベン（3）を単離したところ，収率は35%であった。また，回収率は38%であった。

硫酸ナトリウムを加えないときに比較すると収率が向上したことから，硫酸ナトリウムの量を変えて実験を行った。硫酸ナトリウムを10 mg，300mg加えた場合の収率は，それぞれ27%，29%であり，回収率は27%，47%であった。このように，硫酸ナトリウムを加えることにより収率は向上したが，硫酸マグネシウムを加えた時よりも収率は低く，好ましい結果は得られなかったと判断した。

2-2-4. キノリン中での反応

次に溶媒をキノリンに変え，付加物として硫酸ナトリウム100mgを加え，先に述べたものと同じ操作で実験した。ジフェニルフルベン（3）の収率は51%となり，加えないときに比べると若干の収率の向上が確認された。そこで硫酸ナトリウム10mg，300mgを用いて同様に反応を行った。しかし，収率はそれぞれ51，53%とほぼ同じであり，またその収率は誤差範囲以内とも考えられることから，付加物としての硫酸ナトリウムが効果的に働いたとはいえないと思われる。

付加物として硫酸ナトリウムを用いた熱分解反応の結果を表2にまとめた。

表2 付加物として硫酸ナトリウムを用いた熱分解反応

有機溶媒	Na ₂ SO ₄ (mg)	3の収率(%)	回収率(%)
o-ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	100	1	43
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	100	3	54
HMPA	— ^{**}	19	47
	10	27	27
	100	35	38
	300	29	47
キノリン	— ⁴⁾	45	45
	10	51	37
	100	51	36
	300	53	34

** : 2-1より

2-3. 付加物として塩化カルシウムを用いた熱分解反応

2-3-1. o-ジクロロベンゼン中での反応

次に付加物として、塩化カルシウムを用いた熱分解反応を試みることにした。実験で使用した塩化カルシウムは、市販の塩化カルシウム（和光純薬工業、水分測定用）をそのまま使用した。

ベンゾフェノン誘導体(2) 100mgに窒素雰囲気下o-ジクロロベンゼン 2 ml, 塩化カルシウム100mgを加え180℃で3時間加熱した。塩化カルシウムは水と反応すると発熱することから、ろ別する必要がある。そこで、反応終了後、反応生成物を脱脂綿を詰めたロートでろ過しながらシリカゲルに吸着させ、そのままカラムクロマトグラフィーで精製した。ジフェニルフルベン(3)の収率は8%であり、回収されたベンゾフェノン誘導体(2)は41%であった。塩化カルシウムを加えない時よりも収率が大幅に減少しており、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った。

2-3-2. デカリン中での反応

次に溶媒をデカリンに変えて同様の実験を行った。塩化カルシウム100mgを加え180℃で3時間攪拌した。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は3%

であり、塩化カルシウムを加えない時とほぼ同じであった。なお回収されたベンゾフェノン誘導体(2)は34%であった。o-ジクロロベンゼンのときと同様に、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った。

2-3-3. HMPA中での反応

次に溶媒をHMPAに変えて同様の実験を行った。塩化カルシウム100mgを加え180℃で3時間反応させた。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は25%であった。また、回収率は49%であった。

塩化カルシウムを加えない時に比べて、わずかであるが収率が向上したことから、塩化カルシウム10mg, 300mgを加えた実験も行った。塩化カルシウム10mg加えた場合は、収率が41%と大幅に向上したが、塩化カルシウム300mg加えた場合は、収率が23%であり100mg加えた時の値とほぼ同じであった。

このように、HMPA-塩化カルシウムを用いた熱分解反応では、より量の少ない塩化カルシウムを用いた時に効果が見られるが、それ以上加えると逆に収率が下がるという、興味深い結果が得られた。

付加物として使用した塩化カルシウムは水に溶けると酸を発生し、またキノリンは塩基性であることから、キノリン-塩化カルシウム系については実験を行わなかった。

付加物として塩化カルシウムを用いた熱分解反応の結果を表3にまとめた。

表3 付加物として塩化カルシウムを用いた熱分解反応

有機溶媒	CaCl ₂ (mg)	3の収率(%)	回収率(%)
o-ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	100	8	41
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	100	3	46
HMPA	— ^{**}	19	47
	10	41	45
	100	25	49
	300	23	56

** : 2-1より

以上述べてきたように、有機溶媒と付加物の組み合わせによる収率の違いが今回も明らかになった。その中でもキノリン-硫酸ナトリウム系の場合に比較的良好な結果がでているが、硫酸ナトリウムを加えないときと比べてその収率は大差が無く、付加物の効果なのか断定することはできない。今後は、さらに様々な有機溶媒中での付加物を検討していきたいと思っている。

3. 実験の部

熱分解に用いた有機溶媒は市販品をそのまま使用した：*o*-ジクロロベンゼン（和光純薬工業，特級），デカリン（和光純薬工業，特級），HMPA（和光純薬工業，化学用），キノリン（和光純薬工業，特級）。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⁶⁾。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 (2)

1 l の三口フラスコを、窒素気流下、加熱し、冷却後、KO-*t*Bu 16.270g (0.145mol)，*n*-ヘキサン125 ml を入れた。-50℃（エタノールドライアイス）まで冷却し、*n*-BuLi 100 ml (0.160mol) をゆっくり滴下した（滴下時間：10分）。さらに10分後、ジシクロペンタジエン (1) 38.9 ml (0.290mol) を加えた（滴下時間：7分）。氷水浴で冷却し、5時間攪拌した。反応溶液は、黄色からオレンジ色に変化した。再び-40℃まで冷却し、ベンゾフェノン26.422g (0.145mol) のTHF (20 ml) 溶液をシリンジで加えた（滴下時間：8.5分）。0℃で30分間攪拌したところ、溶液は褐色から緑がかった褐色に、

さらに濃い青色に変化していった。水30 ml を静かに加え、エーテル抽出を行った。エーテル層は飽和食塩水 (20 ml) で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去したところ、赤みがかった黄色油状物62.44gを得た。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル：100g，展開溶媒：*n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン：酢酸エチル (10：1)）で分離し、(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 (2) を含むフラクション I (21.282g)，II (18.185g)，III (11.876g) を得た。

塩化カルシウム管を取り付けたナス型フラスコに、分離して得た (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 (2) を含むフラクション III (11.876g) とエーテル70 ml を入れ、氷水浴で冷却し、10分以上攪拌した。さらにLiAlH₄を0.35g (9.2mmol) 加え、氷水浴で1時間攪拌させたが、TLC上でベンゾフェノンを確認したことから、室温でさらに1時間攪拌した。水20 ml と2 mol/l の塩酸を加え、エーテル抽出を行った。エーテル層は水、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、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，展開溶媒：*n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン：酢酸エチル (30：1)）で分離し、白色結晶物4.71gを得た。

この生成物をNMR測定したところ、ベンゾフェノンが除去された、目的とする (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 (2) であることを確認した。

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 (3)

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-硫酸マグネシウムの反応例を示す。

(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100mg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 ml で溶かし、硫酸マグネシウム100mg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 (30cm) 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、3時間かくはんした後、空冷した。反応粗生成物を直接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)) に加え分離したところ、32mgの赤色結晶6,6-ジフェニルフルベンを単離した。収率44%。なお回収率は32%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) 熊谷隆至, 菊池由未香, 愛媛大学教育学部紀要, 第52巻, 第1号, p235 (2005).
- 5) 有機合成化学協会編, "有機化合物辞典", 講談社 (1985).
- 6) 日本化学会編, "新実験化学講座 基本操作 [I]", 丸善 (1975) p.342 .

