

ジシクロペンタジエン誘導体の熱分解反応

Thermal Decomposition of Dicyclopentadiene Derivatives

熊谷隆至

(愛媛大学教育学部化学教室)

Takashi KUMAGAI

School of Chemistry, Faculty of Education, Ehime University,

Matsuyama, 790-8577 Japan

欧文抄録

The thermal decomposition of dicyclopentadiene derivatives, (8-dicyclopentadienyl)diphenylmethanol, in organic solvents with or without adducts have been investigated. Using alumina or silica gel as adducts, yields of 6,6-diphenylfulvene were higher. Heating alumina or silicagel adsorbed reactants, no 6,6-diphenylfulvene was formed.

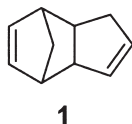
Key words : Dicyclopentadiene, Thermal Decomposition, Fulvenes

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

ジシクロペンタジエン (1) は3環性の炭化水素であり，有機合成化学の分野では特にシクロペンタジエンの発生源としてよく知られている化合物である。

図1
通し番号1
著者名：熊谷隆至
できあがり寸法：原寸



すでに筆者らは，ジシクロペンタジエン (1) からメタル化を經由して8位が様々な置換された誘導体の合成について報告している¹⁾。これら誘導体は熱分解することにより，種々のシクロペンタジエン誘導体への合成が

期待されるものである。さらにこれらのジシクロペンタジエン誘導体の合成化学的な応用として，求電子試薬としてカルボニル化合物を用いたときに得られるジシクロペンタジエニルメチルアルコール類 (2) のフルベン (3) への誘導についても報告している²⁾。これは熱分解反応により，脱シクロペンタジエン，脱水を行い，合成しようというものである。

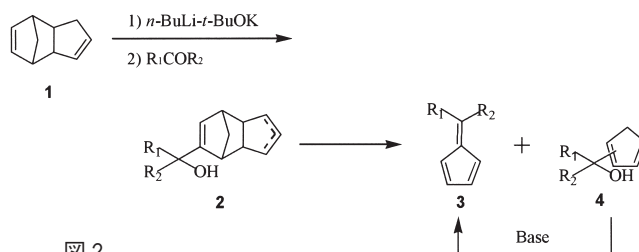


図2
通し番号2
著者名：熊谷隆至
できあがり寸法：原寸

ここで行った熱分解反応は，主として電気炉の装置を用いるものであった。これは，石英ガラス管にパイレットのガラス片を詰め，それを電気炉中に立てる。窒素気流中，電気炉を300℃前後まで熱し，上部からジシクロペンタジエニルメチルアルコール類 (2) のベンゼン溶液を滴下し，下部の氷冷したフラスコにうけるというものである。この場合の生成物としては，TLC上原料よりRf値の小さい脱シクロペンタジエンのみの起こった化合物 (4) と，TLC上原料よりRf値が大きく，着色したスポットとして確認できるフルベン (3) である。フルベン (3) は脱シクロペンタジエン化合物 (4) がさら

に脱水したものである。また主生成物として得られる脱ジシクロペンタジエン化合物(4)は、塩基により高収率でフルベン(3)に誘導可能である。しかし、この熱分解反応において特に電気炉の温度を高くして反応させた場合、レトロエーゼン反応によるカルボニル化合物が多く生成するという問題点がある。さらに、ここで使用している電気炉は特殊な装置であるということができ、どの研究室にも常備しているものではない。従って電気炉を用いない熱分解反応について検討する必要があるように思われた。そこで筆者が注目したのは、有機溶媒中における熱分解反応である。スターラー、オイルバスなど実験に必要な器具は、通常の有機化学実験室には準備されていると考えられる。それらの反応の一部は報告している²⁾が、その実験条件の検討は十分なものとは言えない。

ジシクロペンタジエン誘導体の研究を行うには、効率の良い熱分解反応の開発が必須である。そこでジシクロペンタジエニルメチルアルコール類(2)をいくつかの有機溶媒で、また有機溶媒中に付加物を入れて熱分解反応を行ったところ、興味ある結果が得られたのでそれらについて報告する。さらに、今回付加物として使用した吸着剤に直接ジシクロペンタジエニルメチルアルコール類(2)を吸着させ、それらを加熱する方法についても検討したので、併せて述べることにする。

2. 結果及び考察

2-1. 反応物質の選択

今回熱分解反応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(5)を選択することにした。これは、この化合物が8-ブロモジシクロペンタジエンから比較的高収率で得られ²⁾、また、ベンゼン環を有することからTLC上で反応の追跡が容易であると思われたからである。さらにその化合物から誘導される6,6-ジフェニルフルベン(6)も熱的に安定であり、この6,6-ジフェニルフルベン(6)が高収率で得られなければ、他のジシクロペンタジエン誘導体への応用は困難であると考えられるからである。

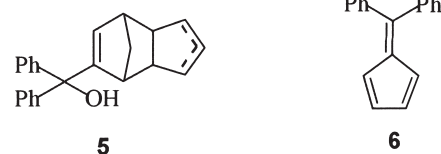


図3
通し番号3
著者名：熊谷隆至
できあがり寸法：原寸

2-2. 有機溶媒の選択

通常、ジシクロペンタジエンを熱分解してシクロペンタジエンに誘導するには140℃に加熱する必要がある。そこで、予備実験として(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(5)100mgを沸点144℃の*p*-キシレンに溶かし、3時間還流を行った。しかし、原料が回収されるのみで、新たな生成物は認められなかった。この実験結果より反応温度は140℃以上にする必要がありと思われた。また実験上の安全性を考慮すると、オイルバスを加熱する温度は180℃程度が望ましい。そこで沸点が180℃以上の下記の4種の有機溶媒を選択した。これらは、出発物質と反応することもなく、また入手容易なものである。

表1 熱分解反応に用いた有機溶媒

名 称	沸点(℃) ³⁾
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン	192~194
デカリン	189~191
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	180.5
キノリン	237

2-3. 有機溶媒中の熱分解反応

前節で述べた有機溶媒を用いて熱分解反応を行うことにした。実験方法は(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(5)100mgを2.5mlの有機溶媒に溶かし、空冷管を取り付け、窒素雰囲気下、あらかじめ180℃に加熱してあるオイルバスにつけて3時間反応させるというものである。空冷後、エーテル抽出を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した。その結果を表2に示した。

すでに報告している²⁾ようにキノリン中での熱分解反応が、最も良い収率を示した。これはキノリンが塩基

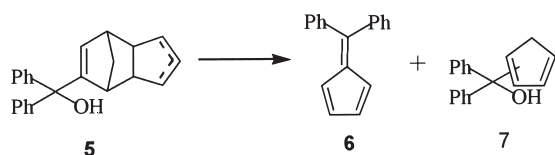


図4
通し番号4
著者名：熊谷隆至
できあがり寸法：原寸

表2 有機溶媒中での熱分解反応

有機溶媒	6の収率(%)	回収率(%)
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン	8	30
デカリン	trace	69
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	18	48
キノリン	45	45

性であるため、熱分解による脱シクロペンタジエン化合物(7)が効率よくフルベンに変換したものと考えられる。しかし収率は45%と報告したものより低くなっているが、回収率も比較的多いため、もう少し反応時間を長くする必要があるかもしれない。また、*o*-ジクロロベンゼン中での熱分解反応の収率も報告したものより高いが、必ずしも満足のものではない。*N,N*-ジメチルアニリン、デカリン中では、フルベンの収率はかなり低いものであった。

また、反応終了後の後処理についても、3通りの方法を試みた。一つはエーテル抽出後カラムクロマトグラフィーによる精製、もう一つは減圧下、溶媒除去後の精製、最後の一つは特に後処理することなく直接カラムクロマトグラフィーに入れ、分離する方法である。特に収率に大きな変化は認められなかったが、減圧下、溶媒除去する方法では、場合によっては再加熱しているという問題点があるように思われた。また最後に述べた直接精製する方法は、再分離が必要な場合があったが、方法的には最も簡単なものであるといえる。

さらにここで興味深いのは、有機溶媒中での熱分解反応では、脱シクロペンタジエン化合物(7)の生成が認められなかった点である。これらの反応時に原料よりTLC上Rf値の小さい生成物も認められている。TLCの分析からは脱シクロペンタジエン化合物(7)であることも期待されたが、すでに合成されている試料と比較すると、Rf値はわずかに異なることが明らかになった。そこ

でNMRで分析したところ、6.9–7.1ppmにベンゼン環プロトン、5.2–5.8ppmにオレフィンプロトン、1.0–3.2ppmにジシクロペンタジエン特有のシグナルがあり、またIRでは3500cm⁻¹にアルコール性水酸基の吸収が認められた。これらの結果より、脱シクロペンタジエン化合物の二量体であると推察された。高温で加熱すると、脱シクロペンタジエンが起こり、脱水が起こらない場合は二量化するものと考えられる。このように電気炉を用いた熱分解反応と有機溶媒中での熱分解反応では、明らかに反応性が異なっている。

2-4. 有機溶媒とアルミナを用いた熱分解反応

次に、熱分解反応をするとき有機溶媒中に付加物を加えて反応を行うことにした。これは付加物が何らかの触媒作用を示すことを期待したものであり、二量化を防ぐ可能性も考えられる。

まず有機化合物の分離によく用いられる吸着剤であるアルミナを使用することにした。アルミナは、物質によっては非可逆的吸着、脱水、分解、異性化反応などを起こすことが知られている。アルミナは、含有水分の量によって活性度が異なる。そこで今回は市販品を180–200℃、3時間加熱し活性度Iとしたものを使用した⁴⁾。

実験操作は、(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(5)100mgを2.5mlの有機溶媒に溶かし、アルミナ0.25gを加え、上記と同様に反応させた。その結果を表3にまとめた。

表3 付加物としてアルミナを用いた熱分解反応

有機溶媒	6の収率(%)	回収率(%)
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン	23	10
デカリン	37	3
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	25	4
キノリン	41	36

キノリン中での結果は、大きな変化はなかった。これはアルミナ、キノリン両者とも塩基性であるからだと思われる。*o*-ジクロロベンゼン中での反応は、若干収率が向上した。*N,N*-ジメチルアニリン、デカリン中での収率は大きく向上した。これらの実験結果から明らかのように、溶媒によっては、付加物の効果が大きくなること

が期待される。なお、今回も脱シクロペンタジエン化合物(7)の生成は認められず、二量体と思われる生成物が確認されている。

2-5. 有機溶媒とシリカゲルを用いた熱分解反応

次に同じようにカラムクロマトグラフィーによく使われているシリカゲルを用いて同様の反応を行うことにした。シリカゲルは市販のものをそのまま使用した。また反応はアルミナの場合と同じ条件で実験した。

表4 付加物としてシリカゲルを用いた熱分解反応

有機溶媒	6の収率(%)	回収率(%)
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン	24	13
デカリン	40	1
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	40	18
キノリン	51	27

N,N-ジメチルアニリン、デカリンではアルミナの場合とほとんど変化がなかった。*o*-ジクロロベンゼン、キノリンの場合は、アルミナを入れた場合より10%以上収率が向上した。時にキノリン-シリカゲルの場合は、今回実験を行った中で最も収率が高かった。また、この反応においても脱シクロペンタジエン化合物(7)の生成は認められず、二量体と思われる化合物が確認されるだけであった。

今まで述べてきたように、有機溶媒中での熱分解反応では、有機溶媒のみで行うよりアルミナ、シリカゲルを付加物として加えたほうがフルベンの収率は向上する傾向が認められた。そこで、最初に述べたように、有機溶媒として

p-キシレンのみを用いた熱分解反応は進行しなかったが、付加物を加えると熱分解反応の起こることが期待される。そのため、シリカゲルを付加物として加え3時間還流を行った。しかし、TLC上、わずかに着色したスポットが確認されるのみで、ほとんどが原料であった。この結果から、熱分解反応には温度が特に重要であることが示唆された。

2-6. 吸着剤のみを用いた熱分解反応

次にこれらの吸着剤に直接反応物を吸着させ、溶媒を用いずに直接加熱し、熱分解する方法について試みることにした。

実験方法は、吸着剤1gに(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(5)100mgのエチルエーテル溶液をゆっくりと全体に均一になるように滴下した。しばらく放置し、減圧乾燥後、窒素雰囲気下、あらかじめ加熱してあるオイルバスにつけ反応させた。

吸着剤にアルミナを用いて、180℃、30分間反応させたが、ジフェニルフルベンの生成は認められなかった。原料回収もほとんどなく、脱シクロペンタジエン化合物(7)の二量体と思われる生成物が得られるのみであった。反応時間を5分まで短くしてみたが、大きな変化は認められなかった。さらに反応温度を140℃に下げ、30分間反応させてみたが、原料回収が69%、残りは二量体と思われる化合物のみであった。

次にシリカゲルを用いて同様に反応を行った。180℃-30分、180℃-5分、160℃-30分、140℃-30分の条件で実験を行ったが、ジフェニルフルベン(6)の生成はやはり確認されず、原料と二量体と思われる生成物が認められるのみであった。これらの結果から、吸着剤に直接吸着させる方法では、目的とする反応は進行しないと結論づけた。

以上述べてきたように、有機溶媒中での熱分解反応は、使用する有機溶媒によってかなり異なることが明らかになった。また、熱分解反応時に付加物を加えると収率の向上する傾向のあることがわかった。さらに、短時間で反応が終了する電気炉を用いた方法では、二量体の生成が認められないことから、有機溶媒中では脱シクロペンタジエンが起こった後、長時間加熱されることで二量化することも推察された。

今回行った実験では、付加物の量の検討は特に行っていない。それらも含めて、さらに様々な有機溶媒およびいろいろな付加物を使用した熱分解の実験条件を検討し、効率の良い熱分解および脱シクロペンタジエン生成物の二量化を防ぐ方法を見つける必要があると思われる。

3. 実験の部

熱分解に用いた有機溶媒である*N,N*-ジメチルアニリン、デカリン、*o*-ジクロロベンゼン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。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 (5)

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 25ml 二頸フラスコに 8-ブトロモジシクロペンタジエン (2ml, 15.16mmol), THF (8ml) 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 (8.5ml, 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 (20ml), エーテル (15ml) 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 100g, 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、3.241 g の (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 85%。

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 (6)

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。また、後処理については 3 通りの方法を示す。

反応後の後処理：エーテル抽出

(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 2.5ml 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た。3 時間かくはんした後、空冷した。水 15ml, エーテル 15ml 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、13.2mg の 6, 6-ジフェニルフルベンを単離した。収率 18%。なお回収率は 48% であった。

反応後の後処理：減圧下における溶媒除去

反応終了後、空冷させ連結管をとりはずし、ショートパスの蒸留ヘッドを取り付ける。10mmHg に減圧することにより、55~60℃ の沸点で *o*-ジクロロベンゼンを取り除くことができた。その後、上記と同じ条件でカラムクロマトグラフィーを用いて分離した。

反応後の後処理：直接カラムクロマトグラフィーで精製

反応終了後、冷えたことを確認し、直接カラムクロマトグラフィー上部に吸着させた。その後、*n*-ヘキサンでフラスコを洗い、再度カラムに加えた。続けて通常の操作で分離した。

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) 有機合成化学協会編, "有機化合物辞典", 講談社 (1985).
- 4) 日本化学会編, "新実験化学講座 基本操作 [I]", 丸善 (1975) p.342 .