



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | ケテンと有機遷移金属錯体との相互作用に関する研究  |
| Author(s)    | 洪, 邦夫   |
| Citation     | 大阪大学, 1970, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30245">https://hdl.handle.net/11094/30245</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ケテンと有機遷移金属錯体との  
相互作用に関する研究

洪 邦 夫

# 目 次

## 第1章 緒 言

## 第2章 ケテン錯体の合成とその構造及び化学的性質

### 2.1 緒 言

### 2.2 実験結果と考察

2.2.1 ジフェニルケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2V$  との反応

2.2.2 ジフェニルケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  との反応

2.2.3 ジフェニルケテン白金錯体

2.2.4 ケテン錯体とプロトン供与性溶媒との反応

2.2.5 ケテン錯体の構造

### 2.3 実 験

## 第3章 有機金属化合物によるジフェニルケテンの脱カルボニル反応

### 3.1 緒 言

### 3.2 実験結果と考察

3.2.1 コバルトカルボニルによるジフェニルケテンの脱カルボニル反応

3.2.2 ジフェニルケテンとクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムとの反応

3.2.3 テトラフェニルエチレンおよびテトラフェニルアレンの生成機構

### 3.3 実 験

## 第4章 コバルトカルボニルによるジフェニルケテンの脱酸素反応——酸化炭素加圧下におけるジフェニルケテンの反応

- 4.1 緒言
- 4.2 実験結果と考察
- 4.3 実験
- 第5章  $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドとコバルト  
トカルボニルとの反応
  - 5.1 緒言
  - 5.2 実験結果と考察
  - 5.3 実験
- 第6章 遷移金属アルキル錯体とケテンの反応
  - 6.1 緒言
  - 6.2 実験結果と考察
    - 6.2.1 ケテンと  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  との反応
    - 6.2.2 ジフェニルケテンと  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{R}$  との反応
    - 6.2.3 非遷移金属アルキル化合物との反応性の比較
  - 6.3 実験
- 第7章 ケテンと遷移金属アルキニル錯体との反応
  - 7.1 緒言
  - 7.2 実験結果と考察
  - 7.3 実験
- 第8章 アルキニル錯体とイソシアネートとの反応
  - 8.1 緒言
  - 8.2 実験結果と考察
  - 8.3 実験

# 第 1 章 緒 言

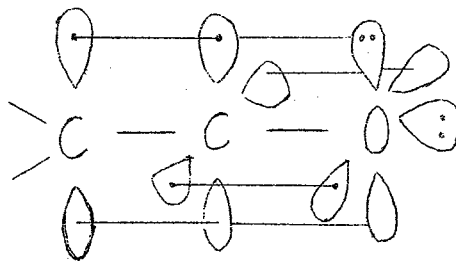
炭素-炭素二重結合と炭素-酸素二重結合とが累積したケテン類 ( $R_2C=C=O$ ) は今世紀初に英国の Wilsmore とドイツの Staudinger の二つのグループにより先駆的に研究がなされた。特に Staudinger らによる多くのケテン類の合成とその反応性に関する系統的な研究は有名である。近年、ケテンの持つきわめて活性な反応性が有機合成化学的観点から再び注目を集めており、特に不飽和結合との環状付加反応が有機合成化学的に、反応機構論的に注目されている。

一方、1950年代初頭におけるフエロセンの発見を契機として著しい発展を遂げた有機金属化学はオレフィンやアセチレン等の不飽和化合物と遷移金属との相互作用に関し、有機合成化学的、触媒化学的、構造化学的に多くの知見を与えるようになり、最近では炭素-炭素二重結合の累積したクムレン類と遷移金属錯体との相互作用に関しても興味ある知見を与えている。

これらクムレン類と金属錯体との相互作用と関連し、我々は累積系にヘトロ原子酸素を含むケテン類と遷移金属錯体との相互作用について興味を持った。

ケテンは第1図に示すように互いに直交した二つの  $p\pi$  系が中心の炭素のところで重なっている点でアレンと類似するが、酸素原子上に二つの非共有電子対を持ち、そのうちの一つは  $2p$  軌道を用いて炭素-炭素間の  $\pi$ -結合軌道と共役している。

したがって、ケテン分子を配位化学的に見れば累積系三原子上に配位に関与しうる軌道が四つ存在することになり、配位様式において多様性が期



第 1 図

待される。このような配位様式の多様性は金属錯体と多様な形式でケテンが反応することを示唆する。

オレフィン等の不飽和化合物の配位錯体における配位子と金属との結合は配位子の $\pi$ -結合性軌道と金属の $d$ -軌道との重なりと金属の充填  $d$  軌道と配位子の反結合性 $\pi$ -軌道の重なりとからなり、これは金属との電子の授受による配位子の活性化である。光照射によつて励起されたケテンが脱カルボニルによりカルベンを生成<sup>6</sup>することと比較し、金属への配位により活性化されたケテンがどのような反応挙動を示すか興味を持たれる。

我々がケテンと遷移金属錯体との相互作用に関する研究をはじめたのと前後してヘテロクムレンと遷移金属錯体との相互作用が二、三の研究グループによつて検討された。例えばケテンイミン ( $R_2C=C=NR$ ) は  $\pi-C_5H_5Co(CO)_2$  と反応して、 $\pi-C_5H_5Co(R_2C=C=NR)$  を与える<sup>8</sup>。また、 $(Ph_3P)_3Pt$  に  $RN=C=S$ <sup>10</sup>、 $CS_2$ <sup>10,11</sup>、 $COS$ <sup>10</sup>、 $S=C=C=C=S$ <sup>12</sup> を反応させると  $(Ph_3P)_2Pt(L=PhNCS, CS^1, C_3S_2)$  が生成する。 $(Ph_3P)_2Pt(COS)$  は加熱すると、 $(Ph_3P)_3Pt_2(CO)S$  を与え、配位した  $C=S$  結合で開裂する。このようなヘテロクムレンの金属との相互作用による骨格開裂は  $RN=S=NR$ <sup>13,14</sup>、 $R-N=S=O$ <sup>14</sup>、 $Ph_2C=C=O$ <sup>7</sup>、 $RN=C=O$ <sup>9</sup> でも認められている。例えば、 $Fe(CO)_5$  とフェニルイソシアネートを反応させると  $C=O$  結合の開裂による  $(CO)_4Fe(C\equiv NR)$ 、 $N=C$  結合の開裂による尿素誘導体  $(CO)_6Fe_2(RNCONR)$  が生成する<sup>9</sup>。また、 $(\pi-C_5H_5)_2Ni$  と  $RN=S=NR$  との反応では  $N=S$  結合の開裂によるナイトレン錯体  $(\pi-C_5H_5Ni)_3N-R$  が生成する<sup>13</sup>。このような開裂反応は金属との $\pi$ -結合の形成により配位子の反結合性軌道の電子密度が増大し結合が弱められ起ると考えられる。

遷移金属錯体化学においては  $M-R$  や  $M-H$  結合は反応性に富み、これら結合間への不飽和化合物の挿入反応が良く知られており、カルボニル化反応やオリゴメリゼーション、水素化反応、重合反応、異性化反応等の錯体触媒

反応における重要な一段階であると見なされている。一方グリニャー試薬のような典型金属アルキル化合物ではケテンとの 1.2-双極子付加によりケテンの M-C 結合間に挿入した生成物を与える<sup>15</sup>。遷移金属アルキル錯体とケテンとの反応が以上の反応と比較しどのような結果を与えるかがまた興味を持たれる。

本論文は全 8 章から構成されている。第 1 章に緒言を置き、第 2 章でバナジウム、チタン、白金錯体とジフェニルケテンとの相互作用による錯体の生成反応とその反応性について調べ、配位したケテンが炭素-炭素二重結合で開裂しやすいことについて述べた<sup>16</sup>。第 3 章では配位ケテンが脱カルボニルされる事実と関連し、ケテンの接触的脱カルボニル反応の可能性について検索した結果、コバルトカルボニルがその触媒能を有することを見出し、さらに  $Rh(PPH_3)_3Cl$  による脱カルボニル反応等から反応機構について得られた知見について述べた<sup>17</sup>。第 4 章では一酸化炭素加圧下でジフェニルケテンとコバルトカルボニルとの反応を行うとジフェニルケテンの脱酸素反応を伴う三量化反応が起ることについて、その生成物の構造決定と生成機構に関する一考察を行った<sup>18</sup>。第 5 章ではケテンの先駆体である  $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドのコバルトカルボニルによる脱ハロゲン、脱カルボニル反応において得られた結果について検討した<sup>19</sup>。第 6 章では遷移金属アルキル錯体とケテンとの相互作用について、特にチタン、ニッケル錯体において得られた結果について述べ<sup>20</sup>。第 7 章では安定なアルキル錯体であるアルキニル錯体とケテンとの環状付加反応によつて得られた  $\sigma$ -シクロブテニル錯体の諸性質について記述した<sup>21</sup>。第 8 章では第 7 章と関連してイソシアネートとアルキニル錯体との反応を検討し、エチニル錯体の  $3C-H$  結合にイソシアネートが挿入する反応について述べた<sup>22</sup>。

1. a) W.E.Hanford , J.C.Sauer, "Organic Reaction",  
Vol.3,p108 (1946)  
b) R.N.Lacey,"The Chemistry of Alkenes", Interscience  
Publishers,New York, p1161 (1964)  
c) R.N.Lacey, "Advances in Organic Chemistry",  
Interscience Publisher, New York, Vol.2,p213(1960)
2. Ulrich,"Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes",  
Academic Press, New York, p38 (1967)
3. R.B.Woodward, R.Hoffmann, "The Conservation of  
Orbital Symmetry", Verlag Chemie, Germany, p163(1970)
4. a) 大河原、熊田、鶴田、野桜、萩原、村橋編  
"有機金属の化学" 化学増刊 23号、化学同人(1966)  
b) 大塚編 "金属錯体による新しい合成反応" 化学の領域増刊 89号  
南江堂(1970)  
c) F.G.A.Stone,R.West,"Advances in Organometallic  
Chemistry",Vol. 1-8 (1970)  
d) G.E.Coates,M.L.H.Green,K.Wade,"Organometallic  
Compounds,"Methuen & Co Ltd,London,Vol,2 (1968)  
e) C.W.Bird,"Transition Metal Intermediates in Organic  
Synthesis,"Logos Press,London, (1967)
5. A.Nakamura,N.Hagihara,J,Organometal.Chem.,3480 (1965)  
A.Nakamura,P.J.Kim,N.Hagihara,J.Organometal,Chem.,  
3,7 (1965)  
Bull.Chem.Soc. Japan, 37,292 (1965)

6. J.Hine, "Divalent Carbene," The Ronald Press Company, New York, p12 (1964)  
W.Kirmse, "Carbene Chemistry," Academic Press, New York, p9 (1964)
7. O.S.Mills, A.D.Red house, Chem. Commun., 444 (1966), J.Chem.Soc., (A), 1282 (1968)
8. S.Otsuka, A.Nakamura, T.Yoshida, J.Organometal.Chem., 7, 339 (1967)
9. T.A.Manual, Inorg. Chem., 3, 1703 (1964)  
J.A.J.Jarvis, B.E.Job, R.T.Kilbourn, R.H.B.Mais, P.G.Owston, P.F.Todd, W.T.Flannigan, G.R.Knox, P.L.Pauson, Chem. Commun., 1149 (1967)
10. M.C.Baird, G.Wilkinson, J.Chem. Soc., (A), 805 (1967), Chem.Commun., 514 (1966)
11. M.C.Baird, G.Hartwell, G.Wilkinson, J.Chem. Soc., (A) 2037 (1967)
12. A.P.Ginsberg, W.E.Silverthorn, Chem.Commun, 823 (1969)
13. S.Otsuka, A.Nakamura, T.Yoshida. Inorg. Chem., 7, 261 (1968)
14. S.Otsuka, T.Yoshida, A.Nakamura, Inorg. Chem., 7, 1833 (1968)
15. H.Gilman, L.C.Heckert, J.Amer. Chem. Soc., 42, 1010 (1920)
16. P.Hong, K.Sonogashira, N.Hagiwara, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1821 (1966), 日化第19年会(1966年, 東京)
17. 洪邦夫、藺頭健吉、萩原信衛、日化誌, 89, 74 (1968)

18. 洪邦夫、萩原信衛、未発表論文、Chem. Commun. または Tetrahedron Letters に投稿予定
19. 洪邦夫、萩原信衛、日化第21年会講演要旨集 p 1971 (1968年大阪) Bull. Chem. Soc. Japan 投稿予定
20. 洪邦夫、萩原信衛、日化第22年会講演要旨集 p 1616 (1969年東京)
21. 洪邦夫、萩原信衛他、有機金属化合物討論会講演要旨集 p 196 (1969年 大阪) J. Organometal. Chem. 投稿予定
22. P. Hong, K. Sonogashira, N. Hagi hara, Tetrahedron Letters, 1633 (1970)

## 第 2 章 ケテン錯体の合成とその構造及び化学的性質について

### 2.1. 緒 言

炭素-炭素二重結合の累積したアレンやブタトリエンの $\pi$ -配位錯体が見出されている。<sup>2</sup> これらクムレン錯体と関連し、累積系にヘテロ原子酸素を含むケテンの $\pi$ -配位錯体は構造的に、また配位したケテン分子の反応性を考える上に興味深い。ケテンは互いに直交する二つの $p\pi$ 系が中心の炭素で重なっている点でアレンと類似するが、酸素原子上に二つの非共有電子対を有するためアレンよりも多様な配位様式を示すと考えられる。また、紫外線照射によつて励起されたケテンは炭素-炭素二重結合で開裂し(脱カルボニル化され)カルベンを生成する。<sup>3,4</sup> 一方、 $\pi$ -錯体における配位子-金属間の結合は配位子の結合性 $\pi$ 軌道と金属の $d$ -軌道との重なりと金属の充填 $d$ 軌道と配位子の反結合性 $\pi$ -軌道との重なりとからなる。これは金属との相互作用(電子の授受)による配位子の活性化に相当する。したがつて、金属に配位したケテンは活性化された状態にあると見なすことができ、その反応挙動が遊離した状態に比べどのように変化するかに興味を持たれた。

### 2.2. 実験結果と考察

#### 2.2.1. ジフェニルケテンと $(\pi-C_5H_5)_2V$ との反応

二つのシクロペンタジエニル環が金属をはさんでサンドイッチ状に配位したメタロセン、 $(\pi-C_5H_5)_2M$ 、はきわめて良く似た構造を持つにもかかわらず、その反応性に多くの相異性が認められる。この相異性は中心金属の電子状態の相異に起因し、一般的傾向として中心金属の有効電子番号(EAN)が希ガスと一致する方向に進むと考えられている。<sup>5</sup>

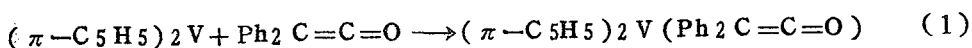
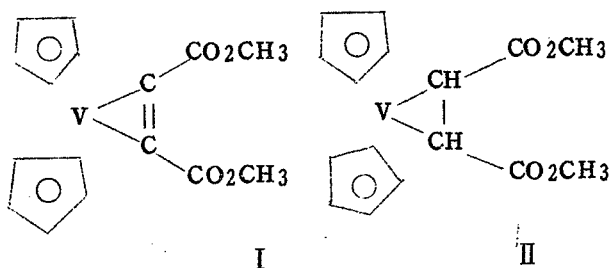
バナドセン、 $(\pi-C_5H_5)_2V$ 、のバナジウムのEANはクリプトンにより3だけ不足し、アセチレン<sup>6</sup>(I)やオレフィン<sup>7</sup>(II)の配位錯体を形成するこ

とが知られている。

そこで、ジフェニルケテンのバナドセン錯体の合成を試みた。

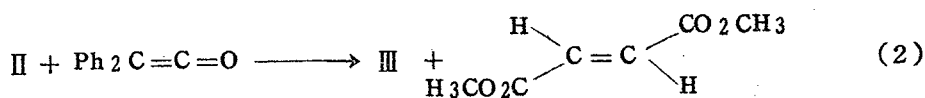
バナドセンのトルエン溶液中にジフェニルケテンを滴下すると反

応溶液は直ちに紫色から濃緑色に変化した。この反応溶液から濃緑色結晶 (Ⅲ, mp 172-173°, 81%収率) が単離された。Ⅲは元素分析、ベンゼン氷点降下法による分子量測定値からジフェニルケテンがバナドセンに配位した錯体であることがわかった。

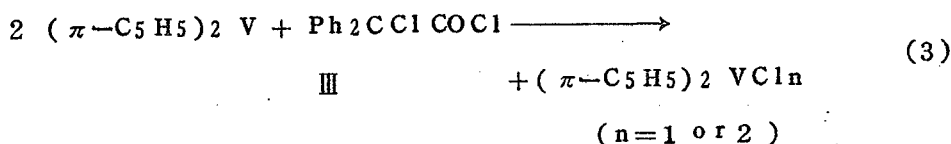


Ⅲ

Ⅲはフマル酸エステルのバナドセン錯体, Ⅱ, とジフェニルケテンとの配位子交換反応によつても得られた。Ⅱのベンゼン溶液にジフェニルケテンを加え、3時間煮沸するとフマル酸エステルがケテンによつて置換されⅢ(34%)が得られた。



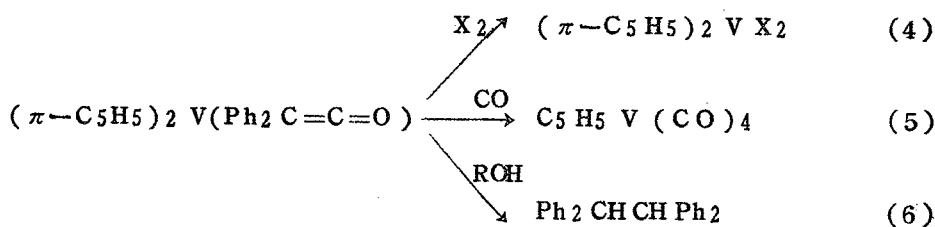
また、ジフェニルケテンの先駆体であるクロロジフェニル酢酸クロリドとの反応によつても10%収率でⅢが生成した。こゝでバナドセンは脱ハロゲン化剤として作用している。



Ⅲは空気に非常に不安定で、空気に接触させると発火する。また、芳香族溶媒には比較的良くとけるが飽和炭化水素溶媒にはほとんど溶けない。

Ⅲの赤外吸収スペクトルはシクロペンタジエニル環による吸収を  $1438, 1098, 1015, 824 \text{ cm}^{-1}$  に、一置換フェニルによる C-H 面外変角振動を  $756, 698 \text{ cm}^{-1}$  に示し、ジフェニルケテンに特徴的な  $2090 \text{ cm}^{-1}$  の吸収が消失し、 $1618, 1580 \text{ cm}^{-1}$  に新しく吸収を示した。ⅢはⅠやⅡ同様に常磁性錯体であることが ESR スペクトルにより確かめられた。Ⅲのベンゼン溶液の ESR スペクトルは 51 V による 8 本の微細構造を示し、g 値 1.9976、分離常数 45.5 gauss であつた。これらの値はアセチレン錯体Ⅰ (g 値 1.9976、分離常数 44.0 gauss) によく一致している。

Ⅲにハロゲンを作用させると  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VX}_2$  を与え、錯体中に  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$  が保持されていることを示した。また、一酸化炭素で処理すると低収率ではあるが、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  を与えた。Ⅲは水やアルコールのようなプロトン供与性溶媒中で分解し、テトラフェニルエタンを与えた。遊離のジフェニルケテンがこのような溶媒と反応してジフェニル酢酸誘導体を生成するのに対し、配位ジフェニルケテンがテトラフェニルエタンを与えるのは興味深い。



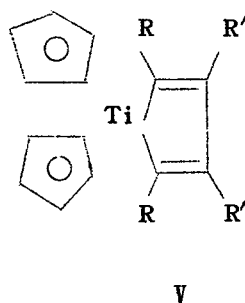
メジチルフェニルケテンもバナドセンと反応し濃緑色結晶 (Ⅳ, mp  $165-168^\circ\text{C}$ , 5.6% 収率) を生成した。

### 2.2.2. ジフェニルケテンと $(\pi-C_5H_5)_2 Ti (CO)_2$ との反応

チタノセンジカルボニル,  $(\pi-C_5H_5)_2 Ti (CO)_2$ , は  $60^\circ C$  でアセチレン類と反応させると一酸化炭素を放出し、アセチレン2分子とTiとからなる五員環錯体Vを生成する。Vの生成過程にはバナドセンのアセチレン錯体Iに相当するチタン錯体が中間体として考えられている。<sup>8</sup>

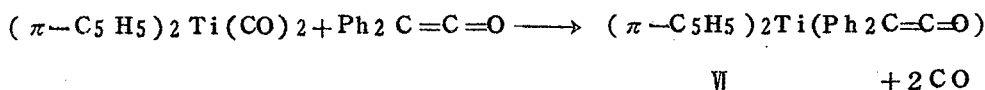
ジフェニルケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2$

$Ti(CO)_2$  をヘキサン中  $60^\circ C$  で加熱すると橙色プリズム晶 (VI, mp  $215-217^\circ$ , 90%収率) が析出した。VIは空気に比較的安定で、ほとんどの溶媒に難溶であった。元素分析からVIはジフェニルケテン1分子がチタノセン、 $(\pi-C_5H_5)_2 Ti$



に配位したものであり、さらに塩化メチレン中での分子量測定や質量スペクトルから単量体であることがわかった。

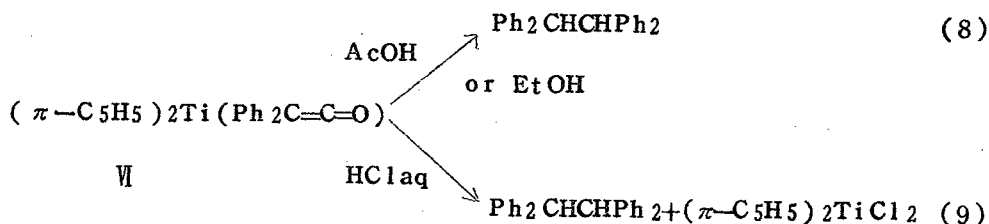
(7)



VIの赤外吸収スペクトルは  $1435, 1091, 1016, 810\text{ cm}^{-1}$  にシクロペンタジエニル環による吸収と  $800-650\text{ cm}^{-1}$  に一置換フェニルの吸収を示し、 $1575, 1555\text{ cm}^{-1}$  に配位ケテンによる吸収があらわれた。

VIはバナドセン錯体IIIと同様にプロトン供与性溶媒によつて炭素-炭素二重結合が開裂しテトラフェニルエタンを与えた。また、塩酸水溶液を作用させると  $(\pi-C_5H_5)_2 TiCl_2$  とテトラフェニルエタンが得られた。チタノセンジカルボニルにアセチレン類を作用させると錯体Vを生成することを先に述べた。VIにジフェニルアセチレンやフェニルアセチレンを作用させても配

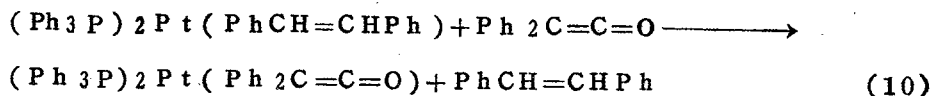
位子交換は起らず、ⅦにおいてケテンがTi金属に強く結合していることが示された。



### 2.2.3. ジフェニルケテン白金錯体

ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロ白金をアルコール中、オレフィンやアセチレン存在下でヒドラジンで還元すると、オレフィンやアセチレンの配位錯体,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtL}$ , が生成する。<sup>9,10</sup> ここで配位子としてアセチレンがオレフィンよりも錯体に対する安定化の寄与が大きいことが配位子交換反応により明らかにされている。<sup>10</sup> ケテン錯体の合成法としてヒドラジン還元法はケテンとヒドラジンあるいは溶媒との反応が起るため不適當である。そこで配位子交換法によるケテン錯体の合成を試みた。

ビス(トリフェニルホスフィン)エチレン(あるいはスチルベン)白金のベンゼン懸濁液中にジフェニルケテンを加えかきまぜると一度均一の溶液になつたのち橙黄色結晶としてジフェニルケテン白金錯体Ⅶ(ほぼ定量的)が析出した。

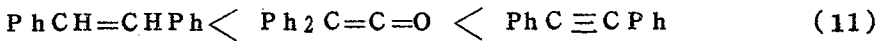


Ⅶ

Ⅶは  $150^\circ$  以上で徐々に分解する比較的空氣に安定な結晶であり、その元素分析結果は  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$  に一致した。

Ⅶの赤外吸収スペクトルはⅢやⅥと異なり $\nu_{\text{CO}}$ による吸収を $1740\text{ cm}^{-1}$ に示した。

Ⅶにジフェニルアセチレンを作用させると容易に配位子交換しジフェニルアセチレン錯体が生成した。この結果とⅦの生成反応(10)を合わせ考えると白金錯体における配位子としての安定性は次のようになる。



#### 2.2.4. ケテン錯体とプロトン供与性溶媒との反応

先に記述したようにジフェニルケテン錯体はプロトン供与性溶媒により分解されテトラフェニルエタンを与えた。反応例を表1にまとめた。

| 錯体 | 溶媒                   | 生成物   | 収率  |
|----|----------------------|---|-----|
| Ⅲ  | H <sub>2</sub> O     | Ph <sub>2</sub> CHCHPh <sub>2</sub>   | 14% |
| Ⅲ  | EtOH                 | Ph <sub>2</sub> CHCHPh <sub>2</sub>   | 23% |
| Ⅳ  | HCl-H <sub>2</sub> O | $\begin{array}{c} \text{mesityl} \\ \text{Ph} \end{array} > \text{CHCH} < \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{mesityl} \end{array}$ | 34% |
| Ⅵ  | CH <sub>3</sub> COOH | Ph <sub>2</sub> CHCHPh <sub>2</sub>   | 53% |

表 2.1. ケテン錯体のプロトン供与性溶媒による分解反応

このように配位ケテンの炭素-炭素二重結合での開裂反応が起ることは注目される。このような反応性は配位子の $p\pi$ 軌道電子の空 $d$ 金属軌道への配位と金属充填 $d$ 軌道の配位子の反結合性軌道への逆配位からなる $\pi$ -結合が結果的に反結合性軌道の電子密度を増大させ結合を弱めるため生じると考えられる。したがって、テトラフェニルエタンの生成は配位によつて活性化されたケテンの $\text{C}=\text{C}$ 結合が開裂しジフェニルカルベンを与え、カルベンは溶媒から水素原子を脱離しベンズヒドリルラジカルとなつたのち二量化により

テトラフェニルエタンとなると推定される。

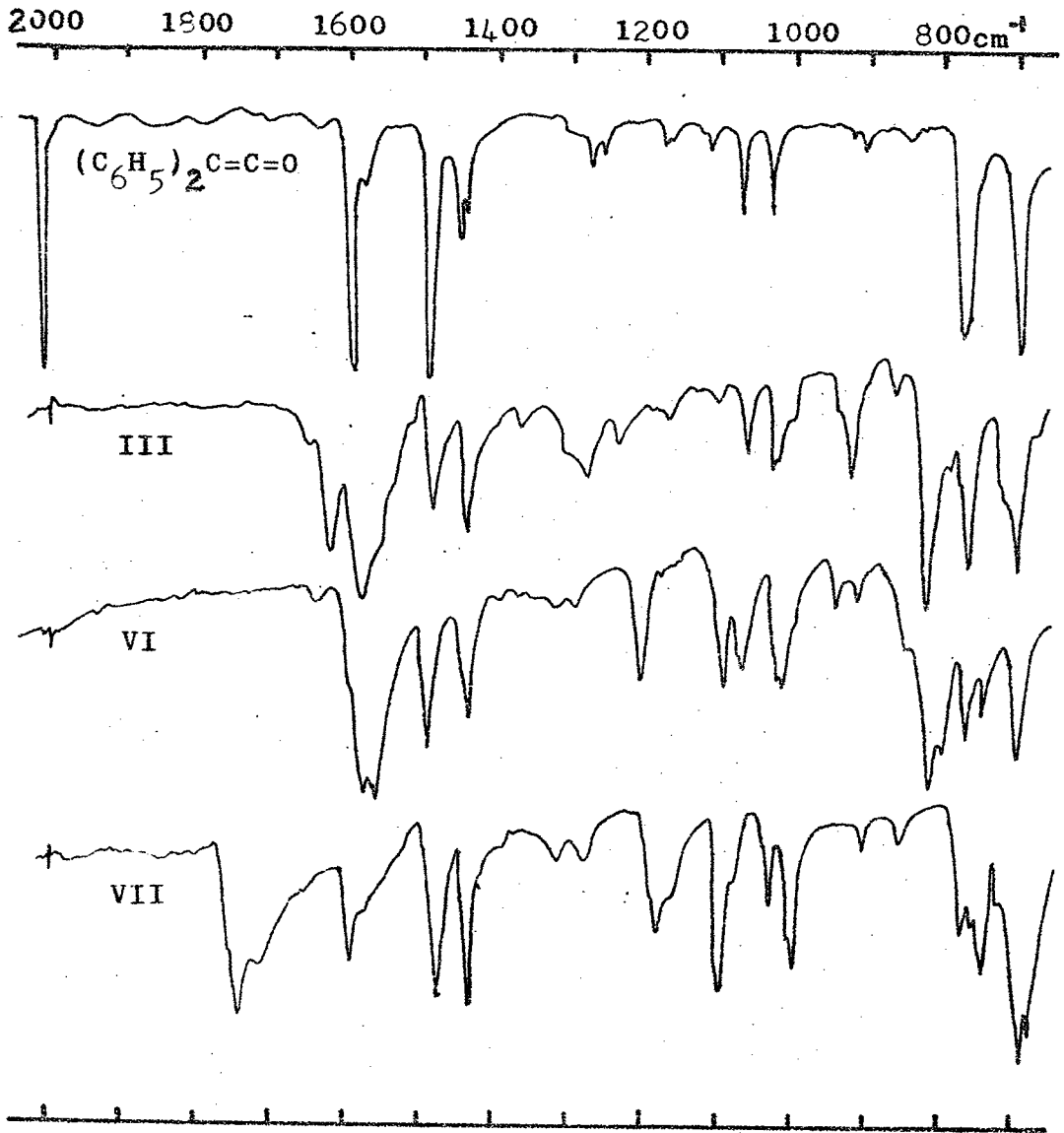


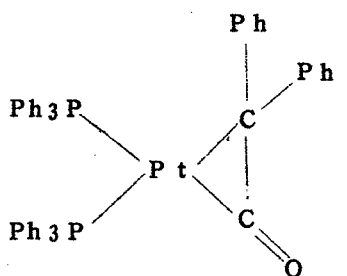
図1. III, VI および VII の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

### 2.2.5. ケテン錯体の構造

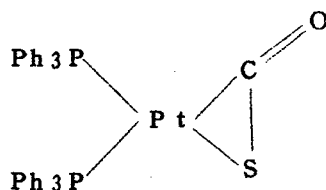
ケテンは酸素を含む累積三原子上に配位に關与しうる四つの充填軌道を持ち、これらは“side-on”配位 ( $C=C, C=O$ ) , “end-on”配位 (酸素の二つの非共有電子対) するものの二つに大別できる。

ジフェニルケテンのバナジウム (III) , チタニウム (VI) および白金錯体 (VII) の赤外吸収スペクトルから明らかなように  $\nu_{C=C=O}$  による  $2090\text{cm}^{-1}$  の吸収が消失し、その近傍にはなんら吸収は認められない。これは酸素の非共有電子対による “end-on” 配位のみで結合していることを否定している。また、プロトン供与性溶媒により炭素-炭素二重結合が開裂していることもこの事実を支持している。

VII のスペクトルは III や VI と異なり、 $\nu_{C=O}$  による吸収を  $1740\text{cm}^{-1}$  に示す。したがって、VII はジフェニルケテンがいわゆる  $\sigma$ -結合型で炭素-炭素二重結合で配位しているものと推定される。これは最近 Wilkinson<sup>11</sup> により合成された  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{COS})$  , VIII , が  $\nu_{CO}$  を  $1720\text{cm}^{-1}$  に示すこととも良く一致している。



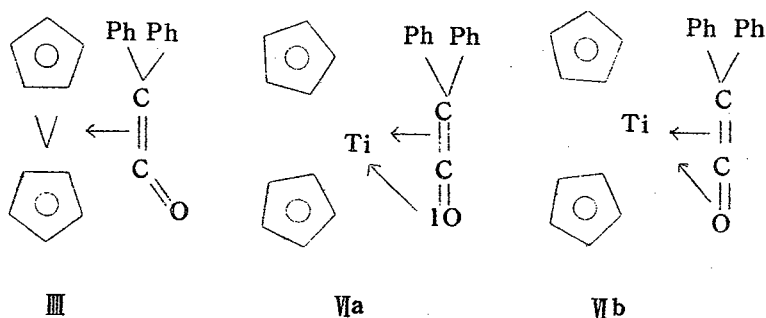
VII



VIII

これに対して、バナドセン錯体 III やチタノセン錯体 VI には相当する  $\nu_{CO}$  は認められない。これらの錯体はハロゲンや塩酸との反応で  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$  を与え  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$  が錯体中で保持されていることがわかる。

さらにその反応性が示すように炭素-炭素二重結合が活性化されている。これらの事実からこれらの場合には炭素-炭素二重結合で $\pi$ -配位していると推定した。したがって、Ⅲはケテンが炭素-炭素二重結合で $\pi$ -配位したバナジウムの EAN が 1 だけ不足した常磁性錯体であり、 $1618\text{ cm}^{-1}$  および  $1580\text{ cm}^{-1}$  の吸収は前者が  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ; 後者が  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  によるものであると考えられる。 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  が  $1618\text{ cm}^{-1}$  と相当低波数にあらわれているが、これは金属からの逆配位が強いためであると考えられる。一方、チタノセン錯体Ⅶの場合にはチタノセンにおけるチタンの EAN がクリプトンに対し 4 不足していること、およびⅢにおいて認められた  $1618\text{ cm}^{-1}$  の吸収が存在しないことからジフェニルケテンが二座で配位しているものと考えられる。その配位様式として、a) 炭素-炭素二重結合の  $\pi$  軌道と酸素の非共有電子対による配位、b) 互いに直交する炭素-炭素二重結合と炭素-酸素二重結合の  $\pi$ -軌道による配位の二通りが考えられるが、後者は二組の  $p\pi$  軌道が直交している点で立体的に困難であり、前者がより妥当であると思われる。



## 2.3. 実 験

### 2.3.1. 試 料

$(\pi-C_5H_5)_2V^{12}$ ,  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2^{13}$ ,  $(Ph_3P)_2Pt$   
 $(PhCH=CHPh)^9$ , ジフエニルケテン<sup>14</sup>, メジチルフエニルケテン<sup>15</sup>

はそれぞれ文献記載の方法により合成した。

### 2.3.2. $(\pi-C_5H_5)_2V(Ph_2C=C=O)$ , (III)

#### 2.3.2.1. ジフエニルケテンと $(\pi-C_5H_5)_2V$ との反応

ジシクロペンタジエニルバナジウム 3.3 g (1.82 mmol) を 50 ml のトルエンに溶解し、これにジフエニルケテン 3.7 g (1.91 mmol) のトルエン (20 ml) 溶液を滴下した。反応はすみやかに進行し、反応溶液は紫色から濃緑色に変化した。反応を完結させるため 60℃において1時間加熱したのち、反応容器を静かに氷冷するとⅢが濃緑色結晶として得られた。

mp 172–173℃ (N<sub>2</sub> 下封管中), 収量 5.5 g (81%)

分析値 C: 76.79%, H 5.39%, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>V としての

計算値 C, 76.83%, H 5.30%

分子量 (ベンゼン氷点降下法による), 386 (計算値 375)

#### 2.3.2.2. $(\pi-C_5H_5)_2V(H_3CO_2CCH=CHCO_2CH_3)$ (II) と

#### ジフエニルケテンとの反応

II 1.18 g (3.63 mmol) をベンゼン (30 ml) に溶解し、これにジフエニルケテン 0.76 g (3.92 mmol) を加え湯浴上で3時間加熱攪拌した。冷後反応溶液から溶媒ベンゼンを留去し、残留物を減圧で昇華させるとフマル酸メチルエステルが 0.16 g (31%) が得られた。さらに残留物をトルエンから再結晶し、III 0.46 g (34%) を得た。

2.3.2.3. クロロジフェニル酢酸クロリドと ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> V

との反応

( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> V 1 g (5.5 mmol) を、15 ml のベンゼンに溶解し、これにクロロジフェニル酢酸クロリドを加え、50℃で1.5時間かきまぜると溶液は青緑色となり緑色の固体が一部析出した。反応溶液からベンゼンを留去し残留物を少量のベンゼンで抽出し、この抽出液からⅢ 0.1 g (10%) を得た。

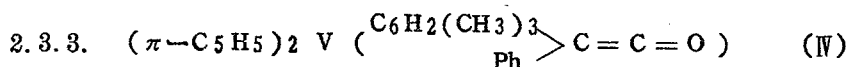
2.3.2.4. Ⅲと臭素との反応

Ⅲ, 1.95 g (5.2 mmol) のベンゼン (50 ml) 溶液中に臭素 3.7 g (21.7 mmol) を氷冷下で滴下した。滴下後1時間かきまぜると ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> V Br<sub>2</sub> が緑色固体として析出した。収量 1.4 g (79%)。

2.3.2.5. Ⅲとエタノールとの反応

Ⅲ (1.8 g) のベンゼン (30 ml) 溶液中にエタノール 20 ml を加え3時間環流させると反応溶液の濃緑色は消失した。沈殿物を別したのちろ液は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧で溶媒を留去すると無色結晶が得られた。この粗結晶をベンゼン-ヘキサンから再結晶しテトラフェニルエタン 0.18 g (23%) を得た。mp 210-211° (Lit.<sup>16</sup> 211°)

|     |   |        |   |       |                                      |
|-----|---|--------|---|-------|--------------------------------------|
| 分析値 | C | 93.17% | H | 6.63% | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> としての |
| 計算値 | C | 93.37% | H | 6.63% |                                      |



2.3.3.1. メジチルフエニルケテンと ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> V との反応

( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> V 1 g を 25 ml のトルエンに溶解しこれにメジチルフエニルケテン 1 g を加え、室温で1時間攪拌したのち3.2.1.と同様に処理して濃緑色結晶Ⅳを得た。収量 1.0 g (56%), mp 165-168℃

分析値 C 76.50% H 6.23%

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>V</sub>としての

計算値 C 75.87% H 6.13%

### 2.3.3.2. IVと希塩酸との反応

IV 0.98 gをベンゼン 20 mlに溶解し、これに 2 N-塩酸 10 mlを加え 1.5時間煮沸した。冷後有機相と水相を分離し、有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機相から溶媒を留去すると無色固体が得られた。これをエタノールから再結晶し 1,2-ジフェニル-1,2-ジメチルエタンを無色プリズム晶として得た。収量 0.2 g (34%)、このものの融点は 172°、192~193°と 202~204°の三段階で融け、光学異性体の混合物であると思われる。

分析値 C 91.54% H 8.23%

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>としての

計算値 C 91.81% H 8.19%

NMR,  $\tau$  3.0~3.65 (m, ) 14 H

$\tau$  4.66 (s) 4.70 (s) 2 H

$\tau$  7.75 (s), 7.82 (s), 7.91 (s), 7.96 (s), 8.01 (s) -18 H

水相に少量の濃塩酸を加えると白色固体が遊離する。この固体をロ別し、エタノールから再結晶し、メジチルフエニル酢酸 0.02 g (3%)を得た。

mp 170-171° (Lit 172-173°)

### 2.3.4. ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti (Ph<sub>2</sub>C=C=O) VI

( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> 1.1 gのヘキサン(40 ml)溶液中にジフェニルケテン 1.1 gを加え、50°Cで1時間加熱すると一酸化炭素が発生し橙色結晶が析出した。冷後析出した結晶をロ別し、ベンゼンでよく洗滌したのち減圧で乾燥し橙色プリズム晶(収率90%)を得た。mp 215-217° (de-

comp. N<sub>2</sub> 下封管中)

分析値 C 77.07% H 5.49% O 4.74%

Ti 13.6% MW 367

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O Ti としての

計算値 C 77.42% H 5.41% O 4.30%

Ti 13.0% MW 372

質量スペクトル, m/e (強度比)

372(38) 354(8) 308(18) 243(16) 194(10)

178(75) 167(100) 165(50)他

### 2.3.5. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>2</sub>C=C=O) VII

#### 2.3.5.1. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(PhCH=CHPh) とジフェニルケテン

との反応

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(PhCH=CHPh) 0.4 g のベンゼン (10 ml) 溶液中にジフェニルケテン 0.1 g を加え湯浴上で暫時加熱したのち反応溶液にヘキサンを少しづつ加えると橙黄色結晶が析出した。この結晶を口別し減圧下で乾燥した。この結晶は 150° 以上で徐々に分解した。

分解値 C 65.65% H 4.41% O 1.75%

C<sub>50</sub>H<sub>46</sub>O P<sub>2</sub>Pt としての

計算値 C 65.61% H 4.58% O 1.30%

#### 2.3.5.2. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>2</sub>C=C=O) とジフェニル

アセチレンとの反応

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>2</sub>C=C=O) 160 mg (0.18 mmol) のベンゼン (5 ml) 溶液にジフェニルアセチレン 45 mg (0.25 mmol) を加え暫時加熱した。反応溶液から溶媒を留去し、残留物を少量のベンゼンに溶解し静置すると既知のジフェニルアセチレン錯体 (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(PhC≡CPh) が得ら

れた。収量 115 mg (72%)。

文 献

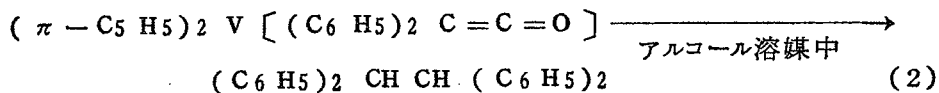
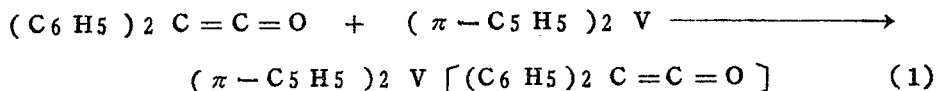
1. P.Hong, K.Sonogashira, N.Hagihara, Bull.Chem.Soc.Japan, 39, 1821 (1966)
2. A.Nakamura, P.J.Kim, N.Hagihara, J.Organometal.Chem., 3, 7 (1965); Bull.Chem.Soc.Japan, 37, 292 (1965)
3. J.Hine, "Divalent Carbene", The Ronald Press Company, New York, P12 (1964)
4. W.Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York, P9 (1964)
5. 山崎博史, "有機金属の化学", 化学同人, P156 (1966)
6. R.Tsumura, N.Hagihara, Bull.Chem.Soc.Japan, 38, 861 (1965)
7. 津村、萩原、日化第18年会 (1965, 大阪)
8. K.Sonogashira, N.Hagihara, Bull.Chem.Soc.Japan, 39, 1178 (1966)
9. J.Chatt, G.A.Rowe, A.A.Williams, Proc.Chem.Soc., 208 (1957)
10. J.Chatt, B.L.Shaw, A.A.Williams, J.Chem.Soc., 3269 (1962)
11. M.C.Baird, G.Wilkinson, J.Chem.Soc.(A), 865 (1967)
12. R.B.King, "Organometal.Synth.," Vol.1, 64 (1965)
13. J.G.Murray J.Amer.Chem.Soc., 83, 1287 (1961)
14. L.I.Smith, H.H.Hoehn, "Org.Synth.," Vol.3, 356 (1955)

15. W.F.Hanford, J.C.Sauer, "Org.Reaction", Vol.3, P139  
(1946)
16. Nauta,Mulder, Rec.trav.Chim., 58, 1062 (1939)

### 第 3 章 有機金属化合物によるジフェニルケテンの 脱カルボニル反応

#### 3.1. 緒 言

著者らは既報<sup>1)</sup>において、ジフェニルケテンが  $(\pi-C_5H_5)_2V$  あるいは  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  と反応して錯体を与え、その錯体は水やアルコールのようなプロトン供与性溶媒によつて分解され、テトラフェニルエタンを与えることを見だし報告した。



通常、ジフェニルケテンはこのような溶媒と反応してジフェニル酢酸誘導体を与えるが、このように配位した状態で、脱カルボニルされテトラフェニルエタンを生成することは興味深い。

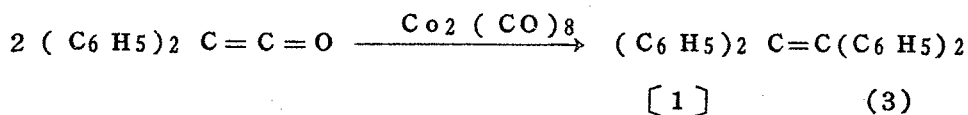
最近、遷移金属錯体を用いたアルデヒドや酸ハロゲン化物の脱カルボニル反応が報告されている。<sup>2)</sup> 反応(2)もまたその一例であると考えられる。したがつて、ジフェニルケテンがある種の錯体の存在下で直接に脱カルボニルされることが期待された。著者らは種々の錯体とジフェニルケテンとの反応を検討することにより、二、三のコバルトおよびロジウム錯体がジフェニルケテンを脱カルボニルすることを見いだしたので、本報ではその結果と脱カルボニル反応の機構について報告する。

#### 3.2. 実験結果と考察

##### 3.2.1. コバルトカルボニルによるジフェニルケテンの脱カルボニル 反応

オクタカルボニルジコバルトはオレフィン類のオキソ反応の触媒となるこ

とが知られており、反応は中間に生成するアルキルコバルト結合へのCO挿入反応を経ることが明らかにされている。したがってこの逆反応である脱カルボニル反応の触媒になることが期待された。そこで、ジフェニルケテンとオクタカルボニルジコバルトとの反応を検討した。触媒量のオクタカルボニルジコバルトの存在下、ジフェニルケテンを炭化水素溶媒中で煮沸すると紫色ケイ光をもつ淡褐色溶液が得られた。この反応生成物をアルミナクロマトグラフィーによつて分離し無色結晶〔1〕得た。〔1〕の赤外吸収スペクトルにはカルボニル基の吸収がなく、ジフェニルケテンが脱カルボニルされていることを示し、テトラフェニルエチレンの既知試料のスペクトルに一致した。また、別途合成した標品との混融によつても〔1〕がテトラフェニルエチレンであることが確認された。



反応は室温では起こらず、加熱を必要とし、反応温度上昇とともに〔1〕の生成収率は増大する傾向にある。そしてトルエン中で煮沸した場合が最適で68%収率で〔1〕を与えた。またドデカルボニルテトラコバルトおよびシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトを触媒に用いても同様に進行した。これらの反応結果を表1に示す。

表1. コバルト触媒によるジフェニルケテンの脱カルボニル反応による  
テトラフェニルエチレンの生成

触媒濃度：0.04~0.06 mmol / ジフェニルケテン ( mmol )

| 触 媒  | 溶 媒     | 反応温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 反応時間<br>(hr) | 収 率<br>(%) |
|--|---------|--------------------------------|--------------|------------|
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                         | キシレン    | 140                            | 9            | 40         |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                         | トルエン    | 110                            | 10           | 68         |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                         | シクロヘキセン | 83                             | 7            | 18         |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                         | ベンゼン    | 80                             | 9            | 28         |
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                         | トルエン    | 室温                             | 90           | 0          |
| $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$                      | トルエン    | 110                            | 9            | 45         |
| $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ | トルエン    | 110                            | 15           | 5          |

これに対して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  あるいは  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  等の金属カルボニル化合物では脱カルボニル反応は認められなかつた。

### 3.2.2. ジフェニルケテンとクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)との反応

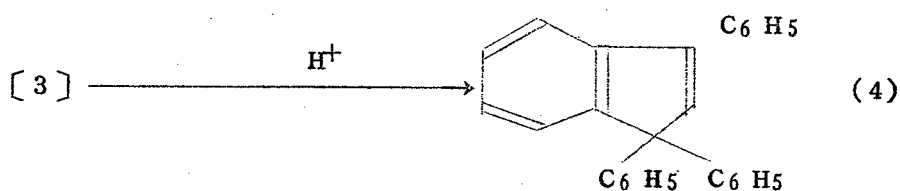
クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)はアルデヒドや酸ハロゲン化物の脱カルボニル反応の触媒になることが知られている<sup>2)</sup>ので、この錯体とジフェニルケテンとの反応を検討した。クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)と過剰のジフェニルケテンとをトルエン中でかきまぜながら約6時間加熱したのち、室温で一夜静置すると黄色結晶〔2〕が析出した。その赤外吸収スペクトルに  $\nu_{\text{C=O}}$  の吸収 ( $1962\text{ cm}^{-1}$ ) が認められることから、〔2〕はクロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)であると考え、別途合成した試料とのスペクトルの比較によつて

確認した。

[2]を口別したのち、口液をアルミナクロストグラフィーによつて分離した。まずヘキサンーベンゼン(10:3)混合溶媒で溶出される部分から、明らかに結晶形の異なる2種類の無色結晶が得られた。さらにベンゼンー酢酸エチル(25:2)混合溶媒で溶出される部分からも無色結晶が得られた。ヘキサンーベンゼン溶出部から得た2種の結晶を機械的に分離し、ふたたびそれぞれをヘキサンーベンゼンおよびヘキサンーアセトンから再結晶することにより220~222℃と167~168℃の融点を持つ2種類の化合物を得た。

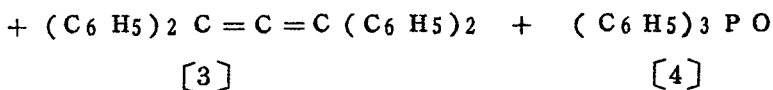
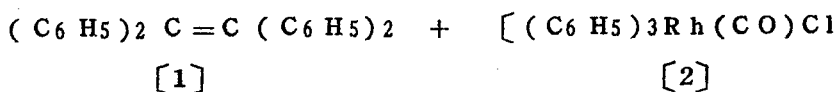
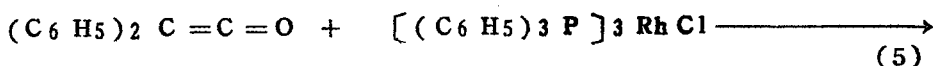
前者はその赤外吸収スペクトルから[1]であることを確認した。

後者[3]は分析値および分子量測定値が  $C_{27}H_{20}$  に相当し、その赤外吸収スペクトルがテトラフェニルエタンおよびテトラフェニルエチレンに類似していることから同種の化合物テトラフェニルアレンであると類推した。テトラフェニルアレンは酸触媒によつて容易に1,1,3-トリフェニルインデンに異性化する<sup>3)</sup>ことが知られており、[3]を塩酸-酢酸系で煮沸すると1,1,3-トリフェニルインデンが得られた。



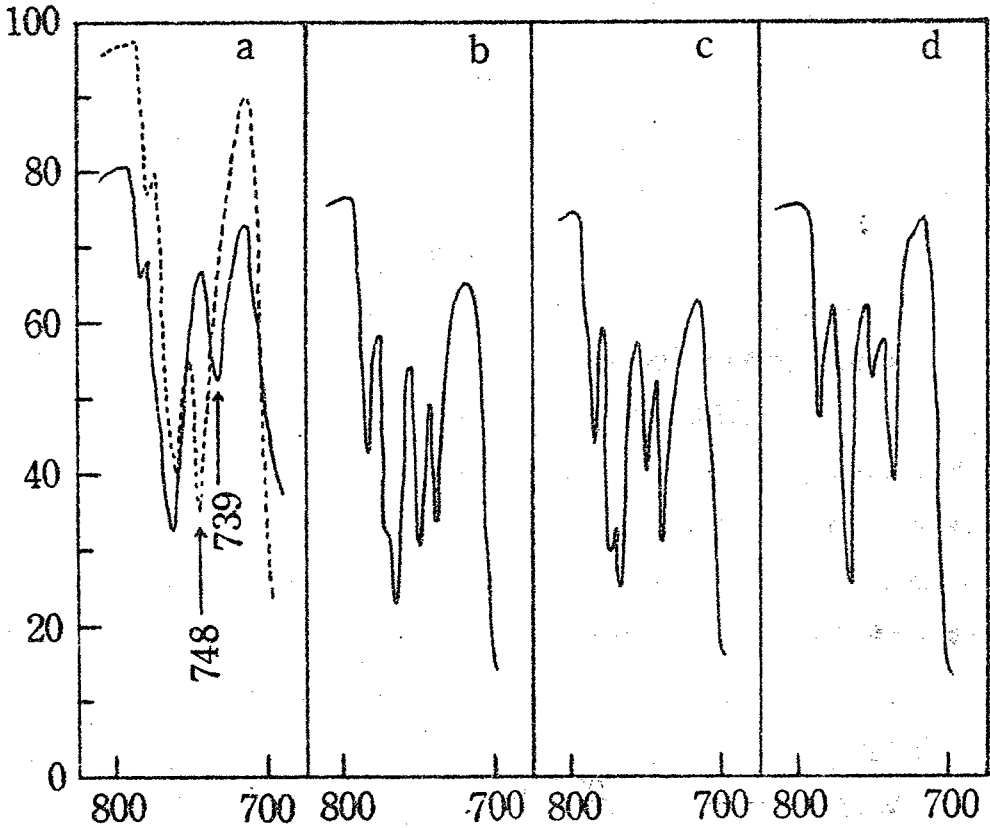
さらに別途合成したテトラフェニルアレンとの混融および赤外吸収スペクトルの比較によつて、[3]がテトラフェニルアレンであることを最終的に結論した。

ベンゼンー酢酸エチル溶出部から得られた結晶は、その赤外吸収スペクトルに  $\nu_{po}$  の吸収が  $1184\text{ cm}^{-1}$  にあり、トリフェニルホスフィンオキシド[4]であることが標品との比較により明らかにされた。



反応(5)において、[1]と[3]は混合物として得られ、その分離は困難である。そこでその生成比はつぎのように赤外吸収スペクトルから決定した。すなわち、混合物の $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトル(図1のC)を見ると、 $748$ と $739\text{ cm}^{-1}$ に2本の鋭い吸収が認められ、図1のaからおのおの[1]と[3]に基づくものであることがわかる。そこで、種々の比率をもつた混合物を調製し、この2本の吸収の強度比の関係から検量線を書き(図1のbに1:1の混合物のスペクトルを示す)、その検量線から混合物中での[1]と[3]の比率を決定した。その結果、[1]と[3]との比率が35:65であることがわかった。

図1. クロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムによる脱カルボニル生成物の赤外吸収スペクトル(800~700 $\text{cm}^{-1}$ )



- a : ..... テトラフェニルエチレン [1] (KBr 錠剤法)  
 —— テトラフェニルアレン [3] (KBr 錠剤法)
- b : [1] と [3] の 1 : 1 混合物 (Nujol)
- c : クロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) による脱カルボニル生成物 (Nujol)
- d : クロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム-トリフェニルホスフィンによる脱カルボニル生成物 (Nujol)

### 3.2.3. テトラフェニルエチレンおよびテトラフェニルアレンの 生成機構

ケテン類からCO脱離によるオレフィンの生成例としては、ケテン<sup>4)</sup>およびジメシチルケテン<sup>5)</sup>の光分解反応が知られており、おのおの相当するカルベンを経てオレフィンを生成すると考えられている。これに対して、ジフェニルケテンの光分解反応ではジフェニルカルベンの生成に関して明確な結論が得られていない。<sup>6)</sup>

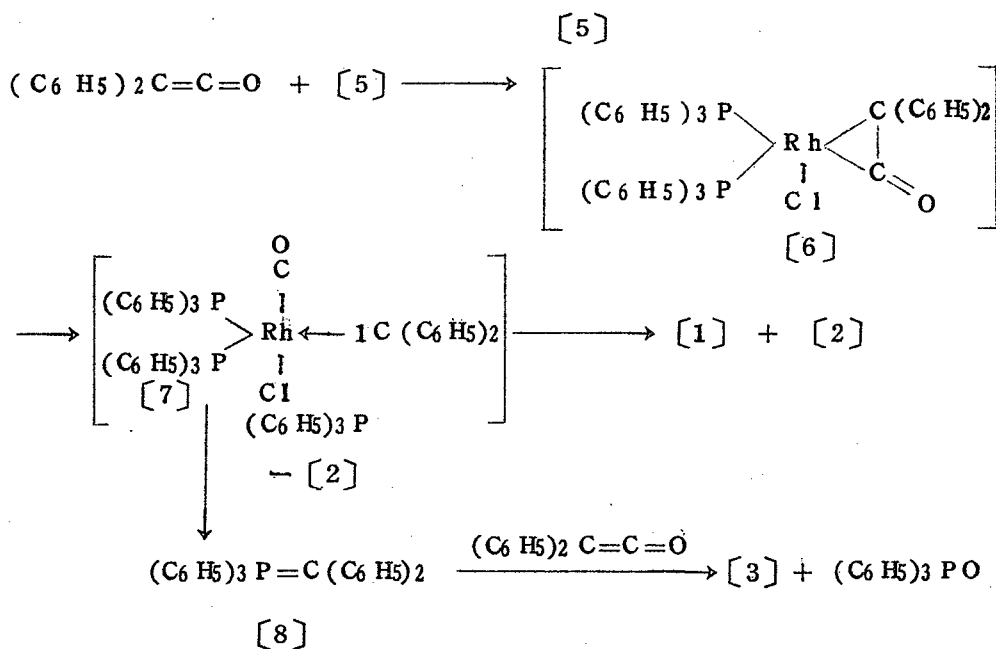
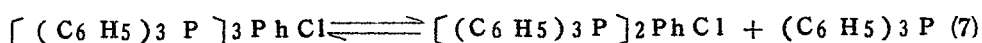
ジフェニルカルベンはジフェニルジアゾメタンの熱および光分解反応によつて得た場合、典型的な三重項状態であり、溶媒から水素を奪つてベンズヒドリルラジカルとなり、ラジカルの再結合によつてテトラフェニルエタンを与える。これに対して、銅アセチルアセトナート存在下でジアゾメタンを熱分解すると、生成したカルベンが銅に配位し、求電子的かつ一重項的性質を持ったカルベノイドが生じ、テトラフェニルエチレンを生成する。<sup>7)</sup>

このような反応例から見て、反応(3)および(5)において[1]を生成することは、ジフェニルケテンの脱カルボニルによりジフェニルカルベンが生成し、さらにカルベンが金属に配位したカルベノイド型の中間体になつてゐることが推察される。このことはオレフィン溶媒中での反応(3)においても示された。カルベン受容体としてのシクロヘキセンを溶媒に用いた反応ではカルベン付加体の生成が認められず、[1]を与え、ジフェニルカルベンがより求電子的であり、金属と相互作用していることを示す。この点でより求核性の強いオレフィンを受容体に用いれば、カルベンの捕捉も可能であろう。しかし、そのような求核性の強いオレフィンはジフェニルケテンと反応するため、溶媒として不適當である。たとえばスチレンを溶媒に用いた場合でも



(図 1 の d) から明らかなように [1] の [3] に対する比率は減少しており、その比率は 7 : 93 であった。

このような事実から、トリフェニルホスフィンがアレン生成に関与していること、およびカルベンが生成しホスフィンによつて捕捉されていることは明らかであり、反応 (5) の機構はつぎのように考えられる。まず、辻ら<sup>2a)</sup> が酸ハロゲン化物の脱カルボニル反応の機構で考えているようにクロロトリズ(トリフェニルホスフィン)ロジウム<sup>8</sup>の解離によつて生じる  $d^8$  の三配位錯体 [5] にケテンが配位し [6] となり、さらにカルボニル基の転位によつてカルベン錯体 [7] を与える。この [7] にホスフィンが作用するとホスフィンイリド [8] が生じ、[8] とケテンとの反応により [3] が生成する。[1] はカルベン [7] の再結合によつて生じる。そして、系にホスフィンが過剰に存在すれば [7] → [8] の反応が優先する。したがつて [3] の生成比率が増大する。



コバルトカルボニル触媒の場合にも、同様の過程を経て反応が進行し、中間に  $(C_6H_5)_2C:Co(CO)_n$  のようなカルベン錯体が生成しているものと考えられる。

### 3.3. 実験

融点はすべて柳本製MP-S 2型微量融点測定装置を使用して測定し補正はしなかつた。赤外吸収スペクトルは日本分光製DS-402 G型分光光度計を用いて測定した。

ジフェニルケテン、<sup>13)</sup> オクタカルボニルジコバルト<sup>14)</sup>、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)<sup>15)</sup> はおのおの文献記載の方法によつて調製した。

反応はすべて窒素気流中で行なつた。

#### 3.3.1. コバルトカルボニル触媒によるジフェニルケテンの 脱カルボニル反応

3.3.1.1. トルエン溶媒中での反応：ジフェニルケテン 1.06 g (5.46 mmol) とオクタカルボニルジコバルト 0.11 g (0.31 mmol) を 15 ml のトルエンに溶解し、10 時間煮沸すると徐々に一酸化炭素を発生し、紫色ケイ光をもつた褐色溶液が得られた。冷後、反応溶液からトルエンを留去させ、残留物を少量のベンゼンに溶解し、アルミナクロマトグラフィーによつて分離した。ヘキサン-ベンゼン(10:3)溶液によつて溶出される部分から無色結晶 [1] が得られた。mp 220~222℃。[1] は別途合成したテトラフェニルエチレン<sup>16)</sup> との混融によつて融点降下を示さず、赤外吸収スペクトルも一致した。収量 0.58 g (収率 68%)。

3.3.1.2. スチレン-ベンゼン混合溶媒中での反応：ジフェニルケテン 1.06 g (5.46 mmol) とオクタカルボニルジコバルト 0.31 g (0.96 mmol) をベンゼン(10 ml) とスチレン(10 ml) の混合溶媒中で6時間煮沸した。

反応混合物は常法によつて処理し、アルミナクロマトグラフィーで分離した。ベンゼンで溶出される部分から無色結晶として 2, 2, 3-トリフェニルシクロブタノンを得た。このものは  $1765\text{ cm}^{-1}$  に 4員環ケトンの吸収を有しエタノールから再結晶すると mp  $137\sim 138^\circ\text{C}$  を示した(文献値<sup>8)</sup>  $135\sim 136^\circ\text{C}$ )。収量 1.13 g (収率 70%)。

分析値 C 88.35%, H 5.96%

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O としての計算値 C 88.56%, H 6.08%

### 3.3.2. ロジウム錯体による ジフェニルケテンの脱カルボニル反応

3.3.2.1. ジフェニルケテンとクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)との反応: ジフェニルケテン 1.29 g (6.6 mmol) とクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) 1.10 g (1.2 mmol) を 20 ml のトルエン中でかきまぜながら 6 時間煮沸すると橙赤色溶液が得られた。反応溶液を一夜静置し析出した黄色結晶 [2] を口取した。[2] は  $1962\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{\text{C=O}}$  の吸収を有し、別途合成したクロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム [2]<sup>17)</sup> の赤外吸収スペクトルに一致した。mp  $193^\circ\text{C}$  (分解), 収量 0.68 g (収率 84%)。

[2] を除いた口液からトルエンを留去し、残留物をアルミナクロマトグラフィーにより分離した。ヘキサン-ベンゼン(10:3)混合溶媒で溶出させた部分から無色結晶を得た。収量 0.25 g (収率 62%)。この結晶をヘキサン-ベンゼンで再結晶するとプリズム状と針状の 2 種類の結晶が得られた。これらを機械的に分離し、プリズム状結晶はヘキサン-ベンゼンから再び再結晶し精製すると、mp  $220\sim 222^\circ\text{C}$  を示し、混融によつて [1] であることを確認した。一方針状結晶 [3] はヘキサン-アセトンから再結晶すると mp  $167\sim 168^\circ\text{C}$  を示した。[3] は別途合成したテトラフェニルアレ<sup>18)</sup>との混融によつて融点降下を示さず、赤外吸収スペクトルも一致した。

分析値 C 94.06%, H 5.85%

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub> としての計算値 C 94.15% , H 5.85%

分子量 (Rast 法) 298 , 計算値 344

混合物中における [1] と [3] の比率は赤外吸収スペクトル法によつて決定したところ、[1] : [3] = 35 : 65 であつた。

さらにベンゼン-酢酸エチル (25 : 3) で溶出される部分から無色結晶を得た。mp 156~157°C。このものは  $1200\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{\text{CO}}$  の吸収があり、トリフェニルホスフィンオキシドの赤外吸収スペクトルに一致し、混融によつても融点降下を示さなかつた。収量 0.12 g。

3.3.2.2. クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム-ジフェニルケテン系へのトリフェニルホスフィンの添加：ジフェニルケテン 1.21 g (6.25 mmol) , クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) 0.75 g (0.81 mmol) , およびトリフェニルホスフィン 0.45 g (1.72 mmol) を 25 ml のトルエン中で、3.2.1.と同様に反応させ、処理すると、[2] 0.38 g (収率 68%)、トリフェニルホスフィンオキシド 0.11 g , および [1] と [3] の混合物 0.08 g (収率 30%) が得られた。[1] と [3] の生成比は 7 : 93 であつた。

3.3.2.3. テトラフェニルアレンの異性化：3.3.2.1.において得られたテトラフェニルアレン 0.21 g (0.61 mmol) を酢酸 (6 ml) -濃塩酸 (1 ml) 中で 3 時間煮沸した。反応終了後、溶媒を留去させ、無色結晶、1,1,3-トリフェニルインデンを得た。mp 135~136°C (メタノールから再結晶) , 収量 0.12 g (収率 57%)。これは別途に合成したテトラフェニルアレン<sup>18)</sup> から同様の操作によつて得たインデン誘導体<sup>3)</sup> との混融、赤外吸収スペクトルの比較により同定された。

文 献

1. P.Hong, K.Sonogashira, N.Hagihara, Bull.Chem Soc. Japan, 39, 1821 (1966)
2. a) J.Tsuji, K.Ohno, Tetrahedron Letters, 4713 (1966)  
b) J.Blum, E.Oppenheimer, E.D.Bergmun, J.Amer.Chem. Soc., 89, 2338 (1967)
3. W.Schlenk, E.Bergmann, Ann., 463, 223 (1928)
4. T.G.Person, R.H.Purshell, G.S.Saigh, J.Chem. Soc., 409 (1938)
5. H.E.Zimmerman, D.H.Paskovich, J.Amer.Chem. Soc., 86, 2149 (1964)
6. H.Nozaki, M.Nakano, K.Kondo, Tetrahedron, 22, 477 (1966)
7. H.Nozaki, S.Moriuti, M.Yamabe, R.Noyori, Tetrahedron Letters, 59 (1966)
8. H. Staudinger, A.Rheimer, Helv.chim.Acta, 7, 8 (1924); Chem. Abst., 18, 1284 (1924)
9. A.W.Johson, "Ylid Chemistry", Academic Press, p.29 (1966)
10. J.Meyer, Chem.Ber., 89, 842 (1956)
11. G.Wittig, A.Haag, Chem. Ber., 96, 1535 (1963)
12. J.F.Young, J.A.Osborn, F.H.Jardine, G.Wilkinson, Chem. Commun., 131 (1965)
13. L.I.Smith, H.H.Hoehn, "Org.Synth.", Vol.3 p.356 (1955)
14. R.B.King, "Organometal.Synth.", Vol.1. p99

15. M.A.Bennett, P.A.Longstaff, Chem.Ind., 846 (1965)
16. C.E.Coffey, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1623 (1961)
17. L.Vallarino, J.Chem.Soc., 2287 (1957)
18. W.Schlenk, E.Bergmann, Ann., 463, 235 (1928)

## 第 4 章 コバルトカルボニルによるジフェニルケテンの 脱酸素反応 —— 酸化炭素加圧下におけるジフ フェニルケテンの反応

### 4.1. 緒 言

コバルトカルボニル触媒の存在のもとにジフェニルケテンのトルエン溶液を窒素気流中で煮沸するとジフェニルケテンの脱カルボニル反応が起り、テトラフェニルエチレンを生成する<sup>1</sup>。反応はジフェニルケテンの脱カルボニルにより生成するジフェニルカルベンを中間体として進行する。しかし、ジフェニルエチレン等を溶媒を用いてもカルベン付加体を得ることができなかつた。一方、ジフェニルジアメタンの光あるいは熱分解により生成する典型的な三重項状態のジフェニルカルベンが溶媒から水素原子を引き抜き、テトラフェニルエタンを与える<sup>2</sup>のに対し、この場合にはテトラフェニルエチレンを与えた。

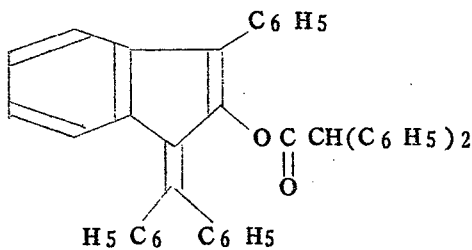
これらの相異はジフェニルカルベンの電子状態の相異、すなわち、ジフェニルケテンの脱カルボニルにより生じたジフェニルカルベンは金属に配位し求電子的かつ一重項的に改質された結果であると解釈した。一方、当反応条件下では触媒に用いたオクタカルボニルジコバルトは分解し、反応終了時にはほとんどコバルト金属として析出する。さらに、ドデカカルボニルテトラコバルトも脱カルボニル能を持つことからジフェニルケテンの脱カルボニル反応の真の活性種は複核以上の多核コバルト不飽和錯体であると推定される。これらの実験結果と関連し、一酸化炭素加圧下での反応を検討していたところ興味ある知見が得られた。

### 4.2. 実験結果と考察

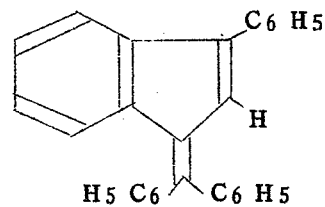
ジフェニルケテン 6.6 g をトルエン 35 ml に溶解し、オクタカルボニルジコバルト 1 g を触媒に用いて、40%の一酸化炭素と 120~125℃にお



このように I の加水分解によるジフェニル酢酸の生成および水素化アルミニウムリチウムでの還元による 2,2-ジフェニルエタノールの生成は I がエステルであることを化学的に示した。したがって、I は  $(C_6H_5)_2CHCOOR$  と書き表わすことができる。R は I の分子式から考え  $C_{28}H_{19}$  の組成を持つ。R 部分の構造を決定する上において 1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインデン, V, ( $C_{28}H_{20}$ ) との紫外線吸収スペクトルの比較は示唆的である。I のジオキサン中での紫外線吸収スペクトルは吸収極大波長を  $252\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  26600),  $300\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  12800),  $360\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  15700) に示す。一方、V は  $251\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  27400),  $300\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  12820),  $351\text{ m}\mu$  ( $\epsilon$  16220) に  $\lambda_{\text{max}}$  を示し、I と非常に良く似ている。(図4) したがって、I は 1-(ジフェニルメチレン)-2-(ジフェニルアセトキシル)-3-フェニルインデンであると結論された。



I



V

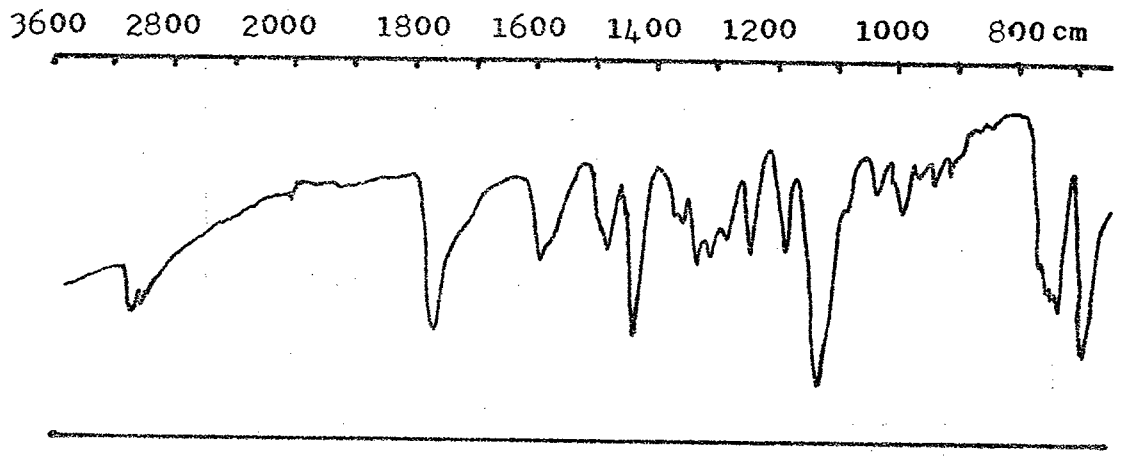


図 1. 1-(ジフェニルメチレン)-2-(ジフェニルアセトキシル)-3-フェニルインデン(1)の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤)

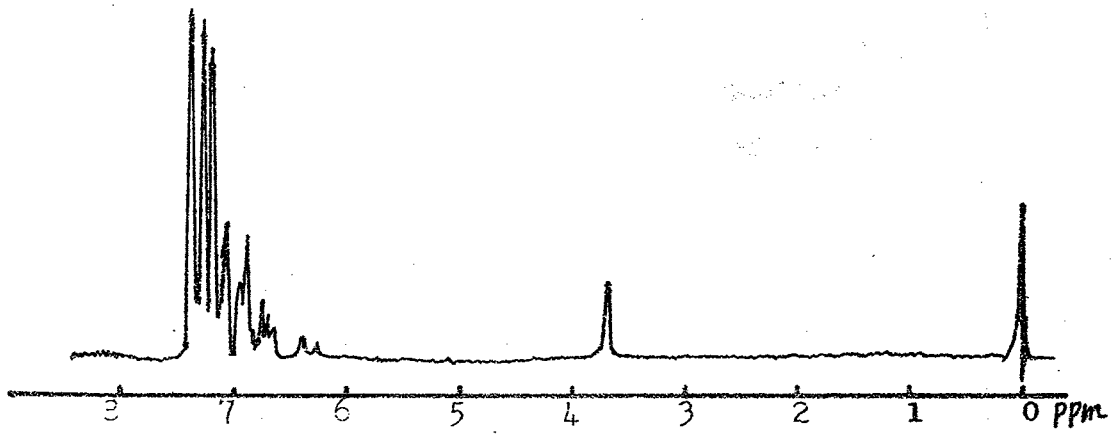


図 2. IのNMRスペクトル

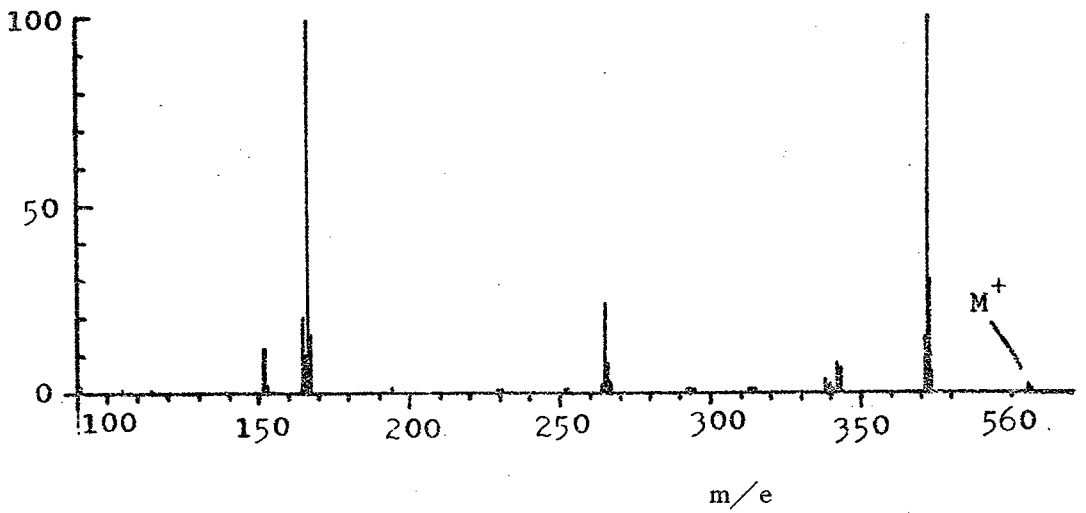


図 3. I の質量スペクトル

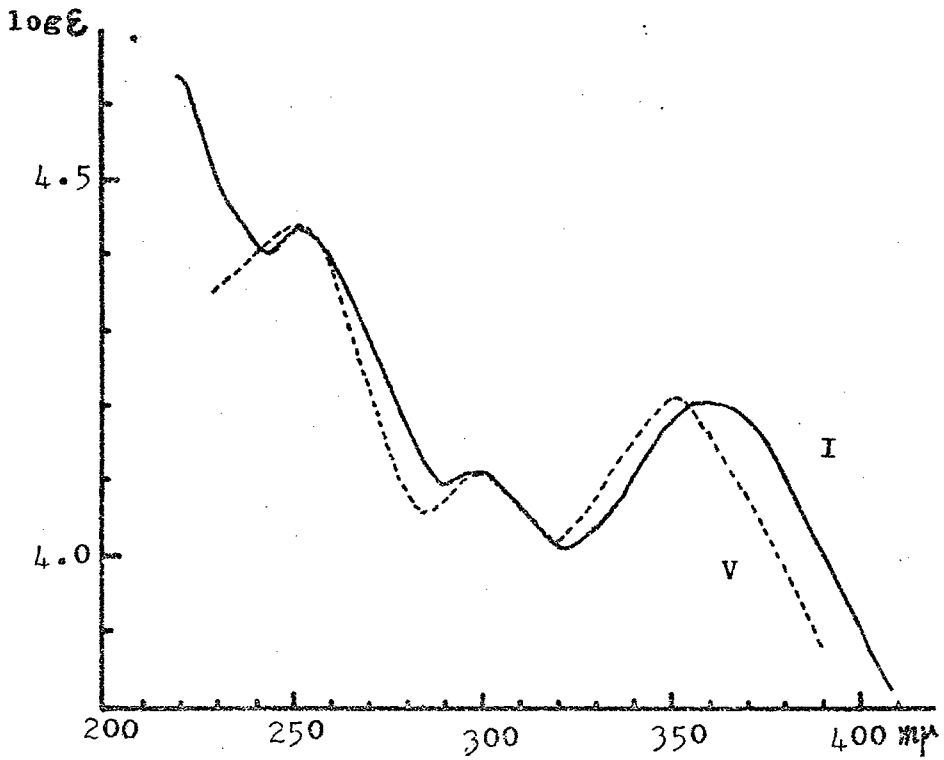


図 4. I の紫外線吸収スペクトル

Iの加水分解によつて得られた2種のケトン, IIおよびIII, はそれぞれ橙色プリズム晶, mp 148-151°C、橙黄色プリズム晶, mp 217-219°Cであり、アルミナカラムクロマトにより分離された。

IIは元素分析および質量スペクトルからC<sub>28</sub>H<sub>20</sub>Oの組成を持つことが明らかにされた。IIの赤外吸収スペクトルはν<sub>C=O</sub>およびν<sub>C=C</sub>に帰属される吸収を1705 cm<sup>-1</sup>と1540 cm<sup>-1</sup>に示し、紫外線吸収スペクトルには吸収極大が218mμ(ε 24300), 247mμ(ε 18100), 349mμ(ε 11800)に認められ、共役ケトンであることが示された。また、そのNMRスペクトルはτ, 2.5~3.6に多重線、τ 5.39に一重線が現われた。これらの事実からIIは1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノンであると結論した。

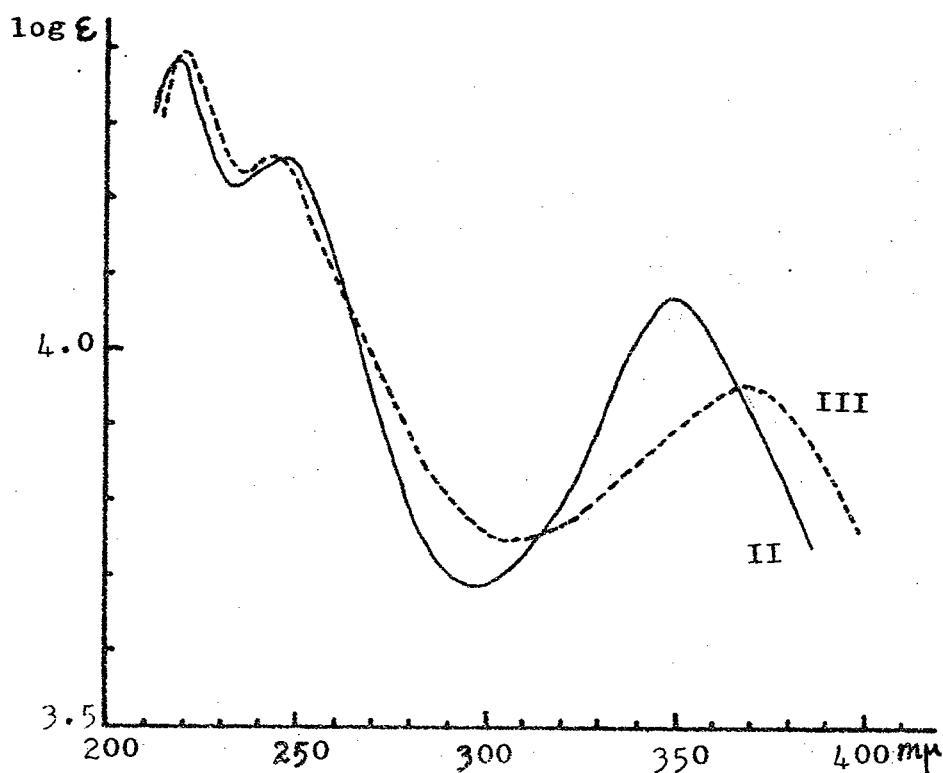
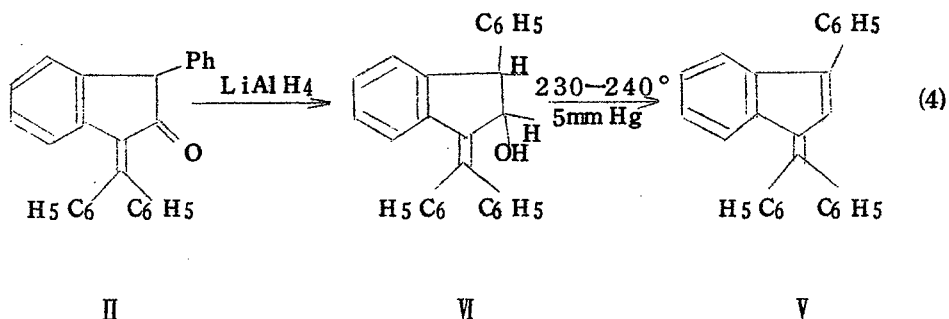


図5. IIおよびIIIの紫外線吸収スペクトル

IIを水素化アルミニウムリチウムにより還元すると、1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノール(VI, 薄黄色プリズム晶、mp 180-182°)が65%収率で得られた。VIはその赤外吸収スペクトルにOHによる吸収を $3525\text{ cm}^{-1}$ に示し、NMRスペクトルには $\tau$  2.4~3.6に多重線、 $\tau$  5.22に二重線( $J=5\text{ cps}$ )、 $\tau$  5.45に二重線( $\tau=5\text{ cps}$ )、 $\tau$  8.42に一重線を示した。

1-フェニルインダノールを減圧で加熱すると脱水反応により3-フェニルインデンが生成することが知られている<sup>3</sup>。そこで、VIを減圧で加熱して脱水し1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインデン、V、に誘導することを試みた。VIを5 mmHgで230~240°Cにおいて4時間加熱した。この反応条件ではVIはかなり安定であつたが転化率33%、収率14%でVを与えた。

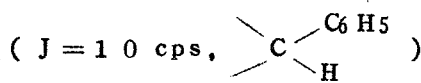


IIと同じ組成をもつIIIもその赤外吸収スペクトル( $\nu_{\text{CO}} 1710$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1555\text{ cm}^{-1}$ )や紫外線吸収スペクトル( $\lambda_{\text{max}}: 219.5\text{ m}\mu$  ( $\epsilon 24900$ ),  $244\text{ m}\mu$  ( $\epsilon 17900$ ),  $368\text{ m}\mu$  ( $\epsilon 8990$ ))が示すように共役ケトンである。そのNMRスペクトルには $\tau$  2.4~3.9に多重線を示すのみである。また、その質量スペクトルを見ると $m/e 344$  ( $M^+ - \text{CO}$ )以下のスペクトルが1, 1, 3-トリフェニルインデンのそれに非常に良く似ている。このような事実を合わせ、IIIは1, 1, 4-トリフェニル-2-ナフタレノン

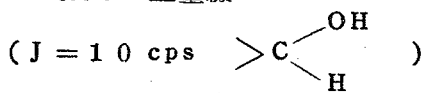
であると結論した。

Iの水素化アルミニウムリチウムによる還元において得られたIV(無色ブリズム晶, mp 183~185°C)は元素分析および質量スペクトルからC<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>の組成を有し、その赤外吸収スペクトルにν<sub>OH</sub>およびν<sub>CO</sub>による吸収を3400 cm<sup>-1</sup>, 1740 cm<sup>-1</sup>に示すことからオキシケトンである。

IVのNMRスペクトルはτ 2.4~3.6に多重線, τ 5.48に二重線

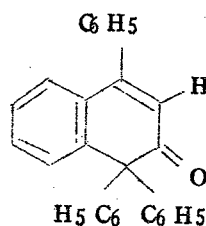


τ 6.10に二重線

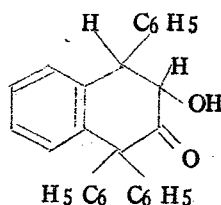


τ 6.80に巾広い一重線(OH)を面積比19:1:1:1で示した。また質量スペクトルにおいてはm/e 372(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O)以下のスペクトルがIIIのそれに良く似ている。したがって、IVはIIIに水1分子が付加した1,1,4-トリフェニル-3-ヒドロキシ-2-ナフトレノンであると結論した。

1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノン, II, は1の加水分解により生じた1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインデノール, IIa の異性化により生成したものと考えられるが、IIの異性体であるIIIおよびその水和体であるIVの生成経路については現在のところ明らかでない。



III



IV

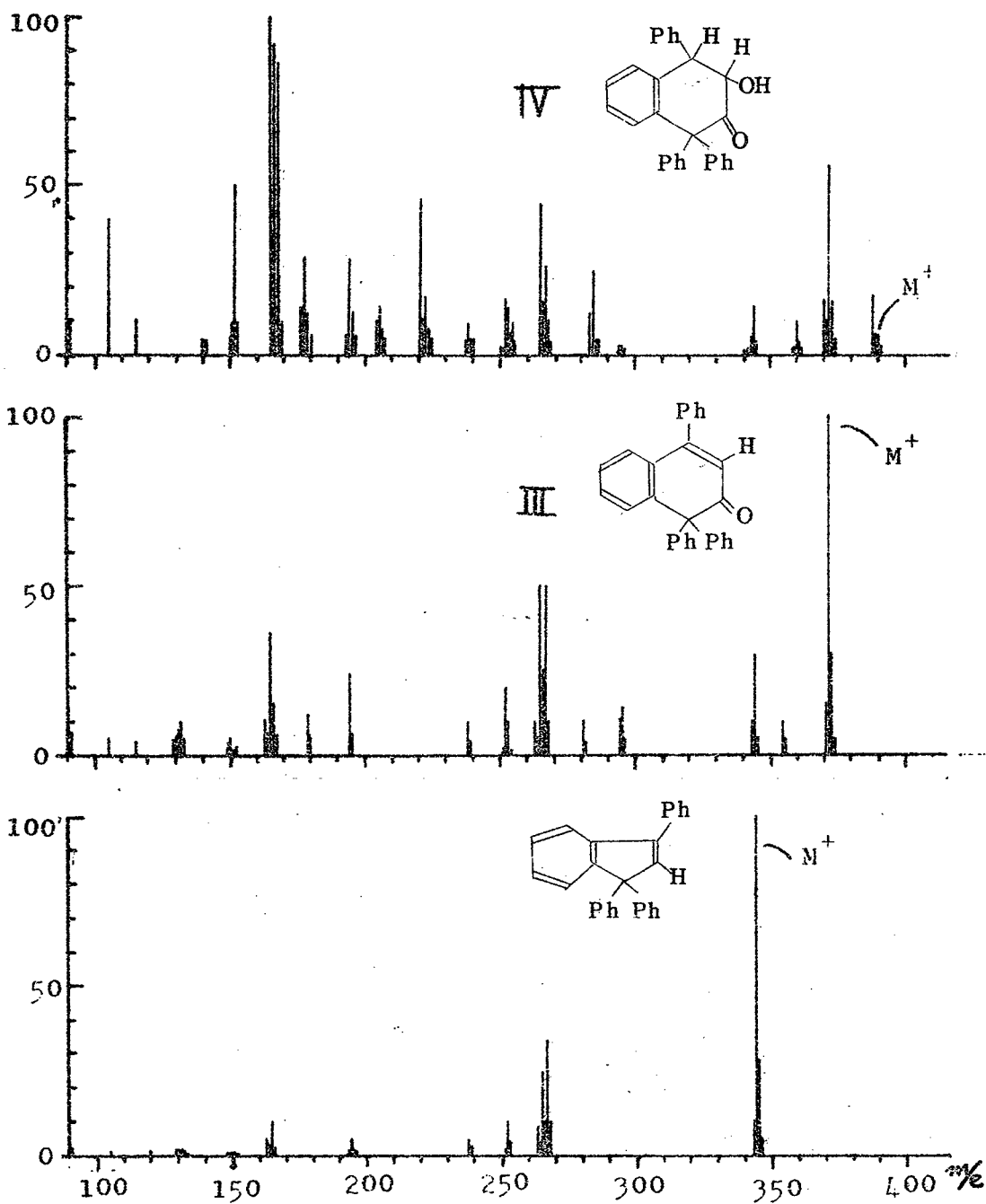
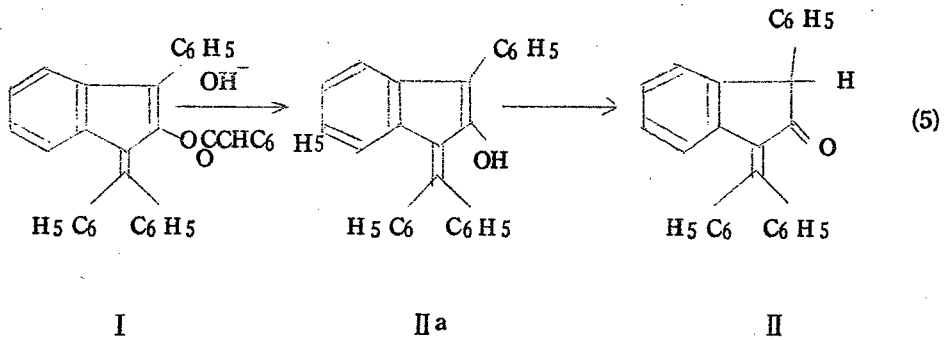
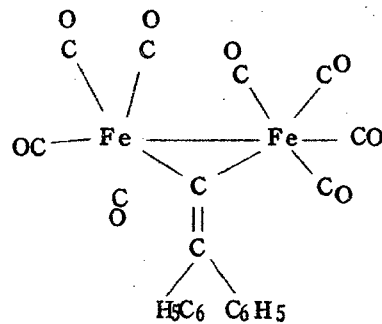


図 6. IIIおよびIVの質量スペクトル



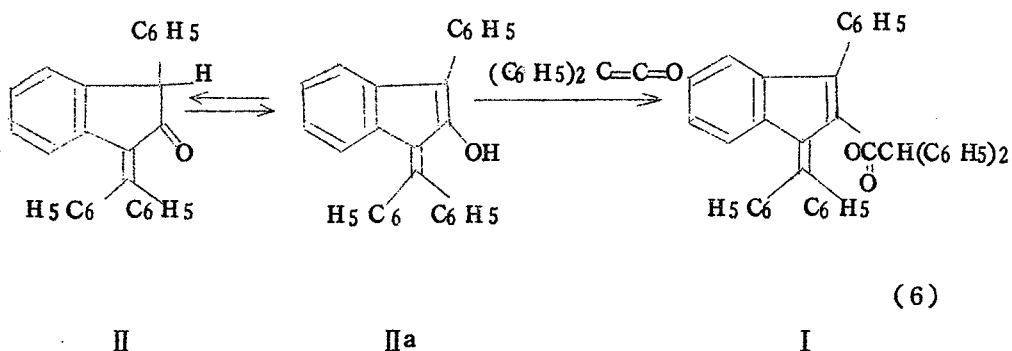
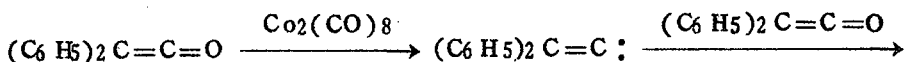
トリエチルホスファイトによるジフェニルケテンの脱酸素反応が報告されている。<sup>4</sup> 主生成物はジフェニルアセチレンであるが副生成物として I と同組成 ( $C_{42} H_{30} O_2$ ) を持つ化合物が単離されている。これがジフェニルアセチレンとケテンが反応し生じたナフトールにさらにケテンが反応した 2, 3, 4-トリフェニル-1-ナフチルジフェニル酢酸エステルであることがのちに明らかにされた。<sup>5</sup> また、ジフェニルケテンと  $Fe(CO)_5$  を光照射下で反応させるとジフェニルビニリデンの配位した錯体 VII が得られている。<sup>6</sup>

ジフェニルケテンから I の生成においてもジフェニルビニリデンが中間に生じているものと推定される。ジフェニルケテンの脱酸素により生じたジフェニルビニリデンがジフェニルケテンに 1, 4-付加し、1-

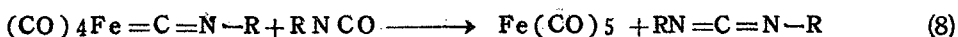
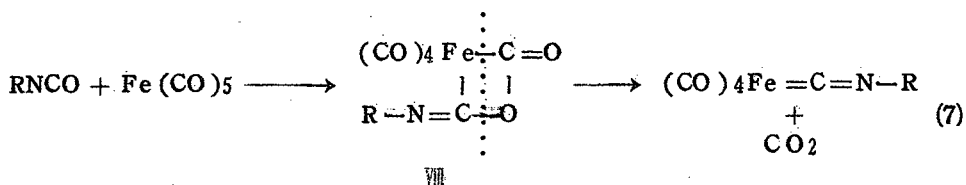


VII

(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノン(II), を与える。II はインデノール, (IIa) に異性化し、IIa がさらにジフェニルケテンと反応し I を生成すると考えられる。



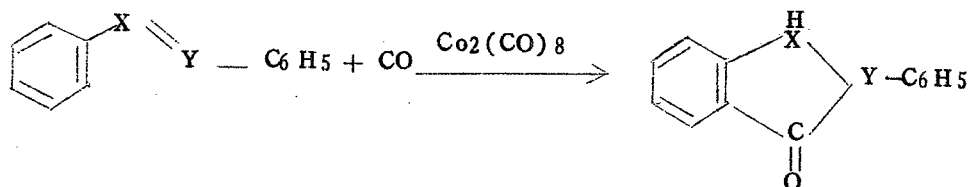
イソシアネートを  $Fe(CO)_5$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$  のような単核の金属カルボニルと加熱すると、2分子のイソシアネートから炭酸ガスが放出されカルボジイミドが生成する反応が報告されている<sup>7</sup>。この反応の初期段階はⅧのような中間体を経たイソシアネートの脱酸素反応であるとされている。



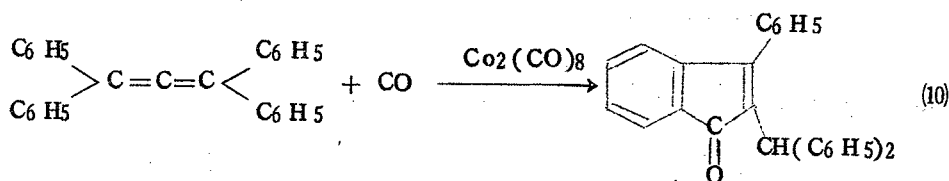
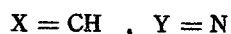
ジフェニルケテンの脱酸素反応も  $Co_2(CO)_8$  により同様に起るとも考えられるが確証はない。

ジフェニルピリデンのジフェニルケテンへの1,4-付加によるⅡの生成反応はシッフ塩基<sup>8</sup>、アゾ化合物<sup>9</sup>、テトラフェニルアレン<sup>10</sup>あるいはテトラフェニルブタトリエン<sup>10</sup>の  $Co_2(CO)_8$  によるカルボニル化反応と非常に良く似

ており、ビニリデンの付加反応はカルボニル化反応と同様の機構で進行するものと思われるが現在のところその詳細は明らかでない。

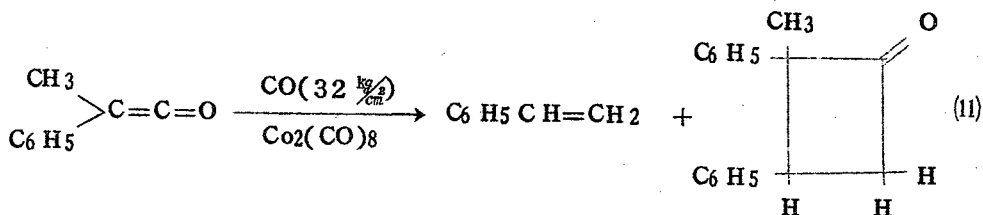


(9)



(10)

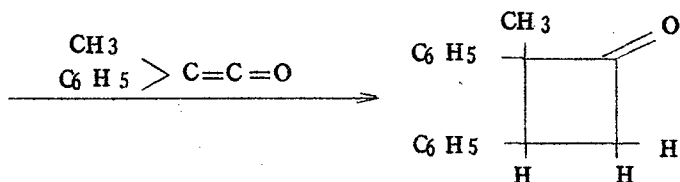
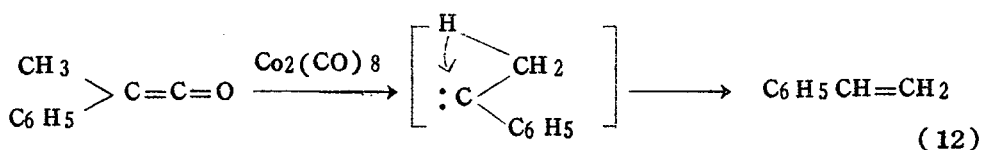
一方、フェニルメチルケテンの場合には、ジフェニルケテンと異り脱酸素反応は起らず、脱カルボニル反応によりスチレンおよび2,3-ジフェニル-2-メチルシクロブタノンがそれぞれ26%、11%収率で得られた。



(11)

スチレンはフェニルメチルケテンの脱カルボニル反応により生成するフェニルメチルカルベンの分子内水素移動により生成したものと考えられる。このようなカルベンの異性化はすでにE. O. Fisherらにより見出されており、<sup>11</sup>

例えば、エトキシメチルカルベン錯体、 $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  にピリジンを作用させるとエトキシメチルカルベンが遊離し、その異性化によりエチルビニルエーテルを与える。また、シクロブタノンにスチレンに未反応のケテンが付加し生成したものである。これはスチレンとフェニルメチルケテンと反応により得られた標品との比較からも明らかにされた。



### 4.3. 実験

#### 4.3.1. 一酸化炭素加圧下におけるジフェニルケテンの反応

ジフェニルケテン 6.6 g (34 mmol) をトルエン 35 ml に溶解し、1 g (3 mmol) の  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を加えた溶液を内容積 100 ml のステンレス製オートクレーブに入れ、一酸化炭素を 45% 圧入し、ふりまぜながら電熱器で加熱した。反応温度 120~125° に達してから 40 時間その温度にたもつた。冷後余剰の一酸化炭素を放出し、内容物を取り出した。反応溶液から溶媒のトルエンを減圧下で留去し残留物を少量のベンゼンに溶解しアルミナカラムクロマトにより分離した。まず、ヘキサン-ベンゼン (5:1) 混合溶媒により溶出させられる部分から 0.06 g の sym-テトラフェニルエタンの無色結晶を得た。(1% 収率)。さらに、ヘキサン-ベンゼン (1:4) 混合溶媒で溶出させると橙色溶液が得られた。この溶液から減圧で溶媒を留去し

得られる粘稠油状残留物にエタノールを加え静置すると、Iの橙色結晶が析出した。エタノール-ベンゼンから再結晶し、融点160~162℃を示す橙色プリズム晶Iを得た。収量3.82g(60%)。

分析値 C: 89.11% H: 5.15%, 分子量578

C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> としての計算値

C: 89.02%, H: 5.34%, 分子量566

#### 4.3.2. 水素化アルミニウムリチウムによるIの還元

I 515mgを20mlのテトラヒドロフランに溶解し、これに水素化アルミニウムリチウム150mgを加えて室温で1時間かきまぜた。希硫酸20mlを加えて余剰の水素化アルミニウムリチウムを分解させたのち、ジエチルエーテル20mlを加えて有機物質を抽出した。この抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、減圧で溶媒を留去させると薄黄色油状物質が得られた。このものにヘキサン5ml、ベンゼン3mlを加えて一夜冷却すると無色プリズム晶IVを93mg(26%)を得た。mp 183~185°

分析値 C 85.87%, H 5.60%

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> としての計算値

C 86.13%, H 5.68 分子量390

分子量(質量スペクトルから) 390

赤外吸収スペクトル: 3400(νOH) 1740 cm<sup>-1</sup> (νCO)

NMRスペクトル: τ . 2.8 (m, 芳香族プロトン19H)

5.48 (d, J=10 cps, 1H) 6.10 (d, J=10 cps, 1H)

6.80τ (s, OH, 1H)

さらに、母液を濃縮し得られる薄黄色油状残留物をアルミナカラムクロマトにより分離した。エタノールにより溶出される部分から2, 2-ジフェニルエタノール132mg(74%)を得た。ここで得られた2, 2-ジフェニルエタノールはそのNMRスペクトルに幾分巾の拡がった三本のシングレット

トを  $\tau$  2.87 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) , 6.11 (>CHCH<sub>2</sub>-) 7.56 (OH) に , プロトン比 10 : 3 : 1 で示し、標品のそれに全く一致した。また、赤外吸収スペクトルも一致した。

4.3.3. アルコール性アルカリによる I の加水分解: 2g の I を 20 ml の 10% 水酸化カリウム-メタノール溶液中で 1.5 時間煮沸すると、I は徐々に溶解し、紫色溶液を与えた。冷後反応溶液から溶媒のメタノールを留去したのち、20 ml の水を加えると橙色の沈殿が生じた。これにエーテルを加え有機物を抽出した。このエーテル溶液から減圧で溶媒を留去し、残留物をアルミナカラムクロマトにより分離した。まず、ベンゼン-酢酸エチル(5:1) 混合溶媒で溶出される部分から橙色結晶として 1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインドانون-2, II を得た。この粗結晶をヘキサン-ベンゼンから再結晶し mp 148~151°C を示す橙色プリズム晶を得た。収量 0.68g (52%)

分析値 C, 90.19%, H, 5.44%

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O としての

計算値 C, 90.29%, H, 5.41%

赤外吸収スペクトル:  $1705\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ),  $1540\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ )

NMR スペクトル:  $\tau$  2.5-3.6 (m, 19H),  $\tau$  5.39 (s, 1H)

UV スペクトル (ジオキサン中):  $\lambda_{\text{max}}$

218 m $\mu$  ( $\epsilon$  24300), 247 m $\mu$  ( $\epsilon$  18100), 349 m $\mu$  ( $\epsilon$  11800)

さらに、酢酸エチルにより溶出する黄色帯から橙黄色プリズム晶 III を得た。ヘキサン-ベンゼンから再結晶すると mp 217-219°C を示した。

収量 0.23g (18%)

分析値 C 90.34% H 5.40%

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O としての

計算値 C 90.29% H 5.41% MW 372

質量スペクトル： $M^+$  372

赤外吸収スペクトル： $1710\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1555\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ )

NMR スペクトル： $\tau$  2.4~3.9 (m)

UV スペクトル (ジオキサン中)： $\lambda_{\text{max}}$  219.5  $\mu$

( $\epsilon$  24900), 244  $\mu$  ( $\epsilon$  17900), 368  $\mu$  ( $\epsilon$  8990)

水溶液に濃塩酸を加えるとジフェニル酢酸の無色結晶が析出した。この結晶を口取し、減圧で乾燥した。mp 147~148°C。収量 0.71 g (95%)  
ここで得られたジフェニル酢酸の融点および赤外吸収スペクトルは標品のそれに一致し、混融による融点降下を示さなかつた。

#### 4.3.4. 水素化アルミニウムリチウムによる II の還元

200 mg の II をエーテル 30 ml に溶解し、これに水素化アルミニウムリチウム 60 mg を加えて室温で 30 分かきませた。橙黄色反応溶液は数分で消色し薄いワイン色の溶液に変化した。希塩酸 20 ml を加えて余剰の水素化アルミニウムリチウムを分解させたのち、エーテル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この乾燥した溶液からエーテルを留去させ、薄黄色結晶を得た。この粗結晶を酢酸エチルから再結晶し、mp 180~182°C を示す 1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノール, IV, を得た。収量 0.13 g (65%)

分析値 C 90.09%, H 5.92%

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O としての

計算値 C 89.80%, H 5.92%

#### 4.3.5. 1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニル-2-インダノール (VI) の減圧加熱による脱水反応

90 mg の VI を 10 ml のシユレンク管中に入れ、5 mm Hg に減圧し 230~240° の油浴中で 4 時間加熱した。薄黄色の VI は融解し徐々に橙黄色に変

化した。冷後反応混合物を少量のベンゼンに溶解し、アルミナカラムクロマトにより分離した。ベンゼンで溶出される橙黄色部分から1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインデンの橙色プリズム晶4mg(14%)を得た。mp 208-209°C(酢酸エチルから再結晶, Lit<sup>12</sup>, 206-207°)ここで得られた1-(ジフェニルメチレン)-3-フェニルインデンの融点および赤外吸収スペクトルは標品のそれに一致し、混融によつても融点降下は認められなかつた。

さらに、エタノール溶出部から原料のVI 60mgが回収された。

#### 4.3.6. 一酸化炭素加圧化におけるフェニルメチルケテンと コバルトカルボニルとの反応

フェニルメチルケテン1g(7.7mmol)とCo<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>0.3gを25mlのトルエンに溶解し、これを100mlオートクレーブに入れ、一酸化炭素を32%<sub>容</sub>圧入したのち120~125°で8時間振り混ぜた。冷後反応溶液のガスクロマトグラフィ分析によりスチレン0.2g(26%)の生成が確認された。褐色反応溶液は1N塩酸20mlで分解したのち有機相をとりだした。この有機相を1N NaOH水溶液で洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧濃縮しアルミナカラムクロマトにより分離した。

n-ヘキサン-ベンゼン(1:4)混合溶液で溶出される部分から2,3-ジフェニル-2-メチルシクロブタノンが無色結晶として得た。これをヘキサンから再結晶しmp 91-92°の無色針状晶を得た。収量0.1g(11%)

分析値, C 86.54% H, 6.93%

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Oとしての計算値

C, 86.40% H, 6.83%

NMRスペクトル(CS<sub>2</sub>中, 60Mc):

τ 2.9-3.3(m, 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

τ 6.2-6.9(AB<sub>2</sub>型 8重線, 3H, CH τ 6.67 CH<sub>2</sub> τ 6.46)

$\tau$  8.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

IR スペクトル:  $\nu_{\text{CO}}$  1767  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.3.7. フェニルメチルケテンとスチレンとの反応

フェニルメチルケテン 0.5 g を 10 ml のスチレン中で 110°C の油浴上で 1 時間加熱攪拌した。冷後ヘキサンを加えてスチレンポリマーを沈下させる。沈澱物を口別したのち、口液から溶媒を留去し、残留物を少量のヘキサンから再結晶し、2,3-ジフェニル-2-メチルシクロブタノンを無色針状晶として 0.42 g を得た。mp 92-92.5°

文 献

1. 洪, 茵頭, 萩原, 日化誌 89 74 (1968)
2. J.Hine, "Divalent Carbon", The Ronald Press Company, New York, p.115 (1964)
3. J.V.Braun, Chem.Ber., 50, 1661 (1917)
4. T.Mukaiyama, H.Nambu, M.Okamoto, J.Org.Chem., 27, 3651 (1962)
5. H.Das, E.C.Kooyman, Rec. Trav. Chem., 84, 965 (1965)
6. O.S.Mills, A.D.Redhouse, Chem. Commun., 444 (1966), J.Chem. Soc.,(A), 1282 (1968)
7. H.Ulrich, B.Trucker, A.A.R. Sayigh, Tetrahedron Letters, 1731 (1967)
8. S.Murahashi, S.Horiie, J.Amer. Chem. Soc., 77, 6403 (1955); 日化, 79, 72 (1958)
9. S.Murahashi, S.Horiie, J.Amer. Chem. Soc., 78, 4816 (1956); Bull. Chem.Soc. Japan, 33, 88 (1960)
10. P.J.Kim, N.Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2022 (1965), Mem. Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ., 24, 133 (1967)
11. E.O.Fisher, A.Maasböl, J.Organometal. Chem., 12, p.15 (1968)
12. J.Salkind, A.Kruglow, Chem.Ber., 61, 2306 (1928)

## 第5章 $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドとコバルトカルボニル との反応

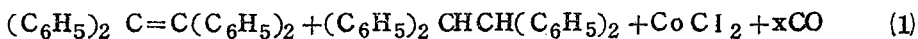
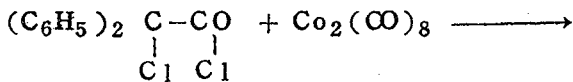
### 5.1 緒言

金属カルボニルが脱ハロゲン試剤として有用であることが知られており、有機ハロゲン化物と金属カルボニルとの量論的反応は有機合成化学的にも、錯体合成化学的にも注目されている。<sup>1</sup> 例えば、両端がアリル型のジハロゲン化物、 $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  に  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  を作用させると、脱ハロゲンと共に分子内カップリング反応が起り、 $n$  によって、12, 14, 18員環のジエンが生成する。<sup>2</sup> 一方、2, 3-ジクロロシクロブテンや  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CBr}_2$  と  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の反応ではシクロオタジエン錯体<sup>3</sup>  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$  ブタトリエン錯体<sup>4</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  が各々生成する。

ジフェニルケテンがコバルトカルボニルにより接触的に脱カルボニル二量化し、テトラフェニルエチレンを与えることを第3章で述べた。ここでは、ケテンの脱カルボニル反応の拡張と反応中間体の単離の可能性を検索するため、ケテンの先駆体<sup>5</sup> である  $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライド ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{CXCOX}$ ) とコバルトカルボニルとの化学量論的反応を行なった結果について述べる。

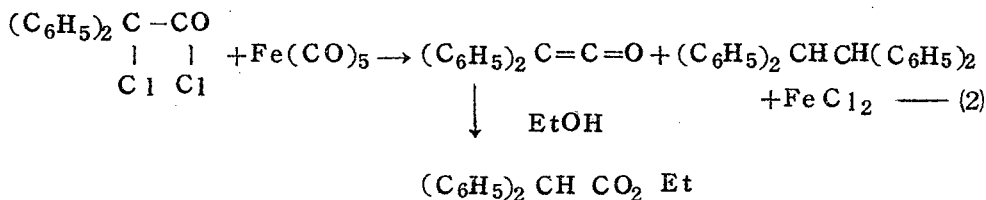
### 5.2 結果と考察

ジフェニルケテンの脱カルボニル二量化反応と同条件下でジフェニルケテンの先駆体であるクロロジフェニル酢酸クロリドとコバルトカルボニルとを反応させたところ、テトラフェニルエチレンと *sym*-テトラフェニルエタンが24%収率で生成した。ジフェニルケテンの脱カルボニル二量化と異り、この場合にはテトラフェニルエタンが副生しているが、コバルトカルボニルがクロロジフェニル酢酸クロリドに対し、脱ハロゲンと共に脱カルボニル試剤として作用することが明らかにされた。



テトラフェニルエチレンとテトラフェニルエタンの生成比率は反応溶媒によって大きく変化し、エタン生成における水素源が溶媒であることがわかった。反応溶媒としてベンゼンを用いるとエチレン/エタン=83/17であるが、トルエン中ではエタンの比率が増大しほぼ生成量が等しくなる(エチレン/エタン=52/48)。このような溶媒とテトラフェニルエタンの生成比との関係はジフェニルジアゾメタンの熱分解により生成する三重項ジフェニルカルベンにおいても認められ、<sup>6</sup>ジフェニルケテンの脱カルボニル二量化の場合と異り、より三重項的なカルベンが中間に生成していると推定される。

一方、ジフェニルケテンの脱カルボニル能を示さない金属カルボニル類— $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ —ではハロゲンの脱離のみを示し、ジフェニルケテンを与えた。例えば、クロロジフェニル酢酸クロリドと $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の反応溶液の赤外吸収スペクトルは $2090\text{ cm}^{-1}$ にケテン特有の吸収を示した。反応溶液にエタノールを加えジフェニル酢酸エチルエステルに誘導し、ジフェニルケテンの生成を確認した。(30%収率)一方、脱カルボニル生成物としては、テトラフェニルエタンが極少量認められた。

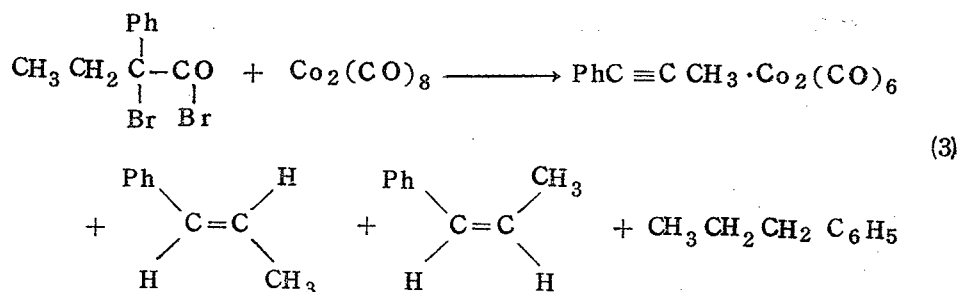


以上のような、クロロジフェニル酢酸クロリドに対し、コバルトカルボニルは脱ハロゲン、脱カルボニル試剤として作用し、テトラフェニルエチレ

ン及びエタンを与えたが、他の金属カルボニルでは脱ハロゲン反応のみを示した。そこで引き続き、種々の $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドとコバルトカルボニルの反応について検討した。

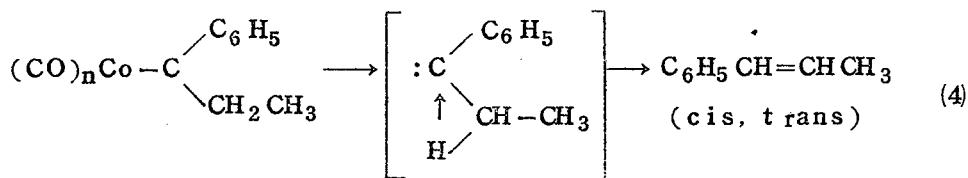
$\alpha$ -ブロモ $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミドも容易に脱ハロゲン、脱カルボニル反応をうけた。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、 $\beta$ -メチルスチレンのトランスおよびシス体とn-プロピルベンゼンが各々18%、5%、27%収率で生成していることが確認された。さらに、アルミナクロマトグラフィーにより、融点33℃の暗赤色錯体I(22%収率)が単離された。

錯体(I)は $C_{15}H_8O_6Co_2$ の組成を有し、その赤外吸収スペクトルには、2095, 2056, 2030, 1975  $cm^{-1}$ に末端カルボニルによる吸収を示す。また、NMRスペクトルには2本のシングレットが $\tau$ . 2.57と7.00に面積比5:3で観測され、各々フェニルおよびメチル基に帰属した。以上の事実に合わせて錯体(I)に臭素を作用させると1,1,2,2-テトラブロム-1-フェニルプロパンを与えることから(I)が1-フェニルプロピンの配位した錯体、 $(C_6H_5-C\equiv C-CH_3)Co_2(CO)_6$ であると推定し、1-フェニルプロピンと $Co_2(CO)_8$ とから得た錯体との比較から最終的に結論した。



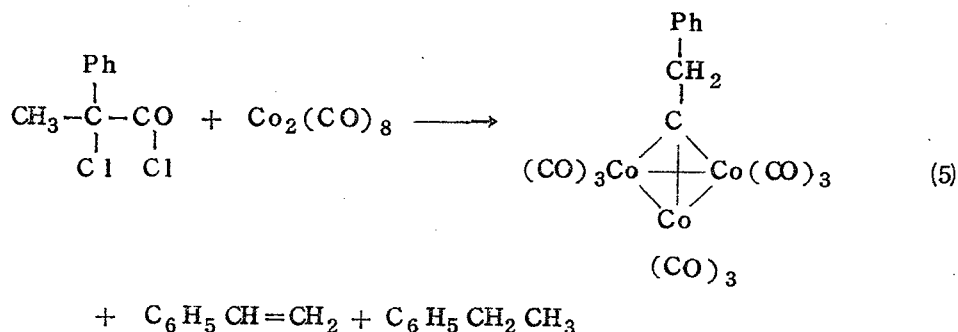
以上4種の生成物は $\alpha$ -ブロモ $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミドの脱ハロゲン、脱カルボニル後エチルフェニルカルベン錯体が生成していると考えることにより合理的に説明される。すなわち、 $\beta$ -メチルスチレンはエチルフェニルカルベンの分子内での炭素-水素間への挿入または $\beta$ -位水素のカルベン炭

素への移動により生成すると推定される。このようなカルベンのオレフィンへ



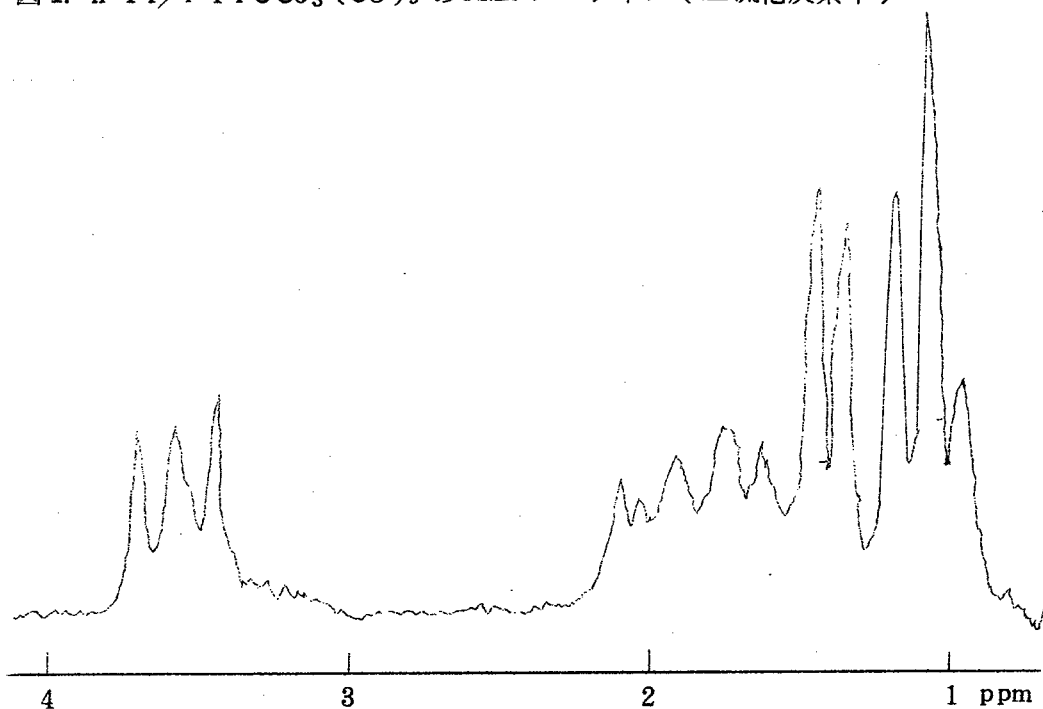
の異性化は E. O. Fisher らにより既に見出されている<sup>7</sup>。エトキシメチルカルベン錯体,  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  にピリジンを作用させるとエチルビニルエーテルが生成する。この場合にも、ピリジンとの配位子交換により遊離したエトキシメチルカルベンの分子内水素移動によりビニルエーテルを与えると考えられている。また、*n*-プロピルベンゼンはカルベン錯体または  $\beta$ -メチルスチレンの還元により生成し、還元反応には後述する  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  が関与すると推定される。錯体(I)の生成はカルベン錯体において脱水素反応が起っていることを示し、その生成機構については後述する。

$\alpha$ -クロロ- $\alpha$ -フェニルプロピオン酸クロリドではメチルフェニルカルベンの異性体であるスチレンと、その還元生成物、エチルベンゼンおよび、紫色錯体(II)が、各々7%, 3%, 15%収率で生成した。 $\alpha$ -ブromo- $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミドでは  $\beta$ -位水素2原子の脱離によってアセチレン錯体(I)を与えたが、こゝで生成した紫色錯体(II)はフェニルアセチレン錯体ではない。錯体(II)は  $\text{C}_{17}\text{H}_7\text{O}_9\text{Co}_3$  の組成を有し、その赤外吸収スペクトルは末端カルボニルによる吸収を示し、NMR スペクトルには  $\tau$  2.88 と 5.29 に二つのシングレットが面積比 5 : 2 で観測された。これらの事実から錯体(II)は三核コバルト錯体,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$  であると推定し、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$  の酸処理によって得た標品<sup>8</sup> との比較から同定した。スチレンやエチルベンゼンの収率が反応(3)における  $\beta$ -メチルスチレンや *n*-プロピルベンゼンに比べ低い。これは  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCo}_3(\text{CO})_9-\text{CX}_4$  系がラジカル重合の触媒系<sup>9</sup> であることから考え、反応系中で生成したスチレンの重合が起っているためであると考えられる。



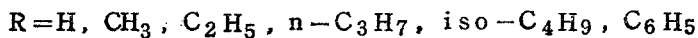
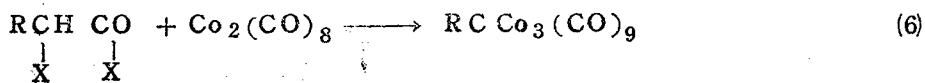
三核コバルト錯体は $\alpha$ -プロモイソ酪酸ブロミド( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{BrCO}-\text{Br}$ )や $\alpha$ -プロモ $\alpha$ -メチル酪酸ブロミド( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{BrCOBr}$ )と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の反応でも生成した。前者では $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ が、後者では $n\text{-Pr}-\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ と $\text{iso-PrCCo}_3(\text{CO})_9$ がそれぞれ生成した。 $n\text{-PrCCo}_3(\text{CO})_9$ と $\text{iso-PrCCo}_3(\text{CO})_9$ は混合物として得られ、分離はできなかった。しかし、混合物の元素分析やその赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより確認された。また、NMRスペクトルから $n\text{-Pr}$ 錯体と $\text{iso-Pr}$ 錯体の生成比率を決定した。 $n\text{-Pr}$ 錯体によるシグナル $\tau$  6.42 (triplet), 8.15 (multiplet), 8.91 (triplet)と $\text{iso-Pr}$ 錯体によるシグナル $\tau$  6.7 (multiplet)と8.61 (doublet)の面積比から  $n\text{-Pr}/\text{iso-Pr} = 3.6/1$ であることがわかった。

図1.  $n\text{-Pr}/i\text{-Pr CCo}_3(\text{CO})_9$  のNMR スペクトル(二硫化炭素中)



以上の結果から明らかなように、三核コバルト錯体の生成には $\beta$ -位水素の脱離と共にアルキル基の転位が起る。その転位は $n\text{-Pr}$ 錯体と $iso\text{-Pr}$ 錯体の生成比率が示すように第1級炭素へのアルキルの移動が第2級へよりも優位である。

三核コバルト錯体の生成はアルドケテンの先駆体である $\text{RCHXCOX}$ においても認められた。この場合には脱ハロゲン、脱カルボニル反応の後に $\alpha$ -位水素の脱離により三核コバルト錯体が生成する。しかし、三核コバルト錯体の収率は4~6%と非常に低い。RとしてはH,  $\text{CH}_3$ , Et,  $n\text{-Pr}$ ,  $iso\text{-Bu}$ , Ph-等であり、 $i\text{-Pr}$ 基の場合には相当する錯体は生成しなかった。



|   | color  | mp.      | yield | Found (calcd) %  |                |
|---|--------|----------|-------|------------------|----------------|
|   |        |          |       | C                | H              |
| PhCH <sub>2</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | purple | 66-67°   | 15    | 38.44<br>(38.37) | 1.48<br>(1.33) |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>                                       | purple | —        | 13    | 31.00<br>(30.67) | 0.90<br>(1.07) |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> *                                       | purple | —        | 8     | 34.49<br>(34.54) | 1.45<br>(1.56) |
| PhC Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | purple | 105-106° | 6     | 37.45<br>(37.10) | 0.89<br>(0.97) |
| CH <sub>3</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | purple | —        | 4     | 29.17<br>(28.97) | 0.70<br>(0.70) |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{C} \end{array} \text{Co}_3(\text{CO})_9$ | purple | —        | 14    | 33.92<br>(33.90) | 1.67<br>(1.42) |

表1. R C Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> の元素分析

| R C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | τ 値   |
|---|---|
| PhCH <sub>2</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | 2.88(s, Ph), 5.29(s, CH <sub>2</sub> )                              |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>                                       | 6.22(q, CH <sub>2</sub> , J=7.5cps), 8.50(t, CH <sub>3</sub> , 7.5) |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>                                       | 6.42(t, 7cps), 8.15(m), 8.91(t, 7cps)                               |
| iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>                                     | 6.7 (m), 8.61(d, 6cps)  |
| CH <sub>3</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>   | 6.33(s)   |
| iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>                                     | 6.33(d, 5.5 cps), 8.15(M), 8.81(d, 5.5.cps)                         |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \end{array} \text{Co}_3(\text{CO})_9$          | 4.67(d), 4.88(d), 7.72(s)   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{C} \end{array} \text{Co}_3(\text{CO})_9$ | 3.95(q, 7 cps), 7.83 (s) 8.30(d, 7cps)                              |

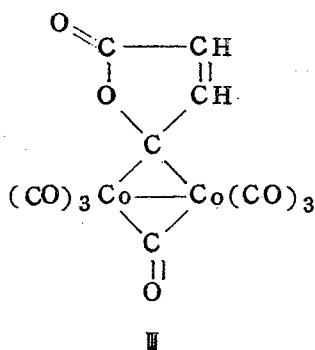
表2. R C Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> のNMR スペクトル

以上のような $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の反応を要約すると次のように類別される。

i) クロロジフェニル酢酸クロリドのように $\alpha$ ,  $\beta$ -位に水素が存在しない場合には脱ハロゲンにより生成したケテンの脱カルボニル二量体を与える。

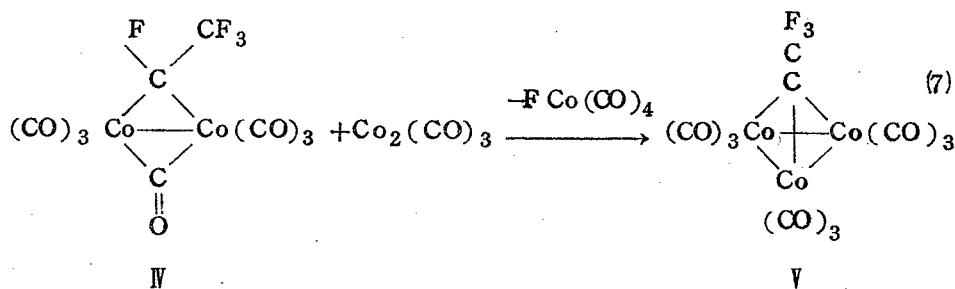
ii)  $\beta$ -位に水素が存在する場合には脱ハロゲン, 脱カルボニルにより生成するカルベンの異性体とその還元生成物および $\beta$ 位水素の脱離後アルキル基の転位により三核コバルト錯体を与える。

iii)  $\alpha$ -位に水素が存在する場合には脱ハロゲン, 脱カルボニル後、さらに、 $\alpha$ -位水素が脱離され、三核コバルト錯体を与える。三核コバルト錯体はMarkbyらによって $(\text{HC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ のメタノール中鉍酸で処理し、初めて合成されたが、当初は $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{H}(\text{HC}\equiv\text{CH})$ という誤った構造が提出されていた。<sup>10</sup> その後、化学的性質<sup>8</sup>や合成法的手法<sup>11, 12, 13</sup>から錯体の構造が確立されるに至り、X線による結晶解析<sup>14</sup>により実証された。最近では種々の三核コバルト錯体について報告されているが、そのうちでも次の二報告は我々の研究と関連し興味深い。



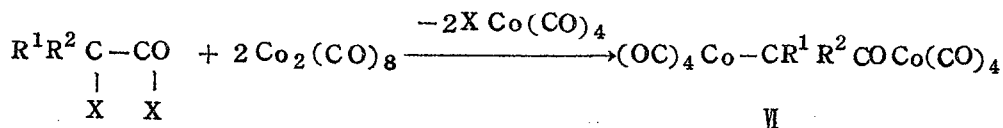
Albanesiらは $\text{HC}\equiv\text{CH} \cdot \text{Co}_2(\text{CO})_6$ を $\text{CO}$ 処理して得られる錯体(Ⅳ)をアセトン中、硫酸と処理して、 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CO})_3\text{Co}_3(\text{CO})_9$ が生成することを報告している。<sup>15</sup> Boothらはテトラフルオロエチレンと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の反応において生成する $\text{CF}_3-\text{C}(\text{CO})_3\text{Co}_3(\text{CO})_9$  (Ⅴ)の生成機構について詳細に検討し、反応途中に生成する錯体(Ⅶ)と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応によりⅤが生成することを明

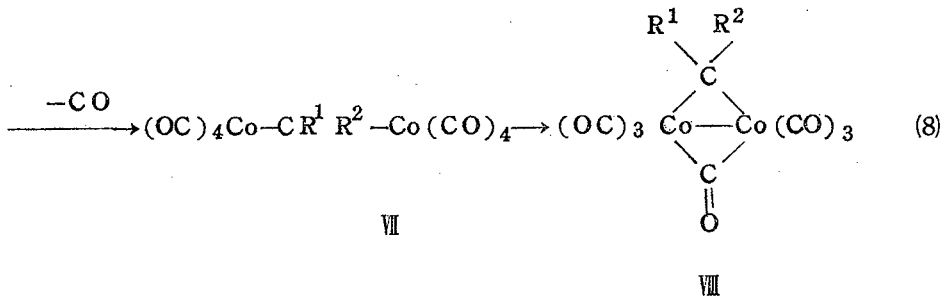
らかにした。<sup>16</sup>



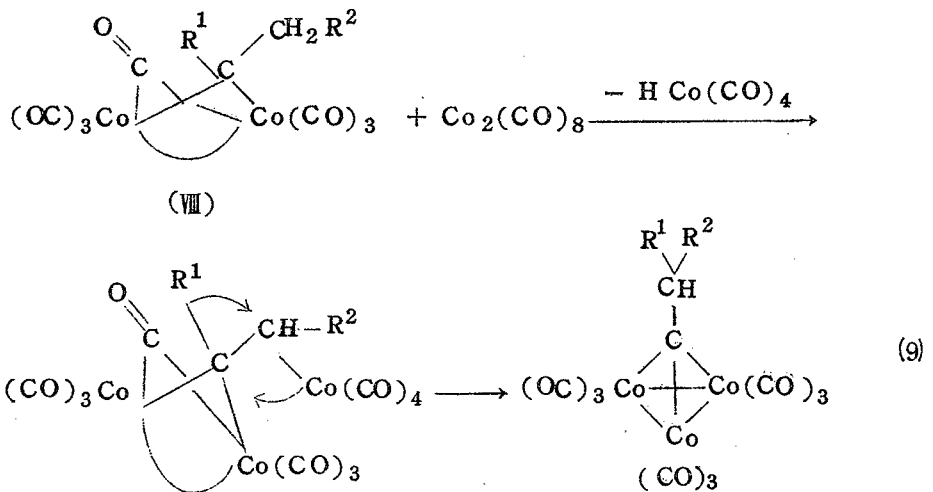
錯体(Ⅲ)及び(Ⅳ)は三重項カルベンの配位した錯体であると見なされる。

第3章で述べたようにジフェニルケテンの脱カルボニル反応ではトルエンを溶媒に用いてもテトラフェニルエチレンのみを与え、ケテンの脱カルボニルによるカルベンはより一重項的であるのに対し、クロロジフェニル酢酸クロリドではエチレン以外にエタンが副生し、その量はトルエンを溶媒に用いると増大した。また、フェニルメチルケテンの先駆体である $\alpha$ -クロロ $\alpha$ -フェニルプロピオン酸クロリドでは三核コバルト錯体を生成するのにに対し、フェニルメチルケテンではスチレンおよび2,3-ジフェニル-2-メチルシクロブタンを与え、そのような錯体は得られなかった。これらの事実は両反応において中間体として考えられるカルベン錯体の構造が異なることを示し、 $\alpha$ -ハロゲン化カルボン酸ハライドと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応ではⅢやⅣのような三重項カルベンが配位した錯体が生成しているものと考えられる。まず、反応は $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ による脱ハロゲンにより形式的にはケテンがCo-Co結合間に挿入した錯体(Ⅳ)を経て進行する。Ⅳは脱カルボニル反応を経てカルベン錯体(Ⅴ)となり、さらにⅢやⅣのような安定形(Ⅵ)に移る。しかしⅤはⅢやⅣのように安定ではなく、分解または $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応をする。





クロロジフェニル酢酸クロリドのように $\alpha$ 、 $\beta$ -位に水素を有しない場合にはカルベン二量体、テトラフェニルエチレンおよび-エタンを与える。また、 $\alpha$ 位に水素が存在する時には $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ により $\text{HCo}(\text{CO})_4$ として水素が脱離され、反応(7)と全く同様にして三核コバルト錯体を与える。このような $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ による脱水素反応はヒドラゾベンゼンにおいて認められており、アゾベンゼンが得られている。<sup>17</sup> $\beta$ 位水素が存在する場合には $\beta$ -水素の脱離と共にアルキル基の転位により三核コバルト錯体を与える。こゝで副生した $\text{HCo}(\text{CO})_4$ が反応(4)、(5)で生成した $\beta$ -メチルスチレンおよびスチレンを還元し、*n*-プロピルベンゼン、エチルベンゼンを与える。

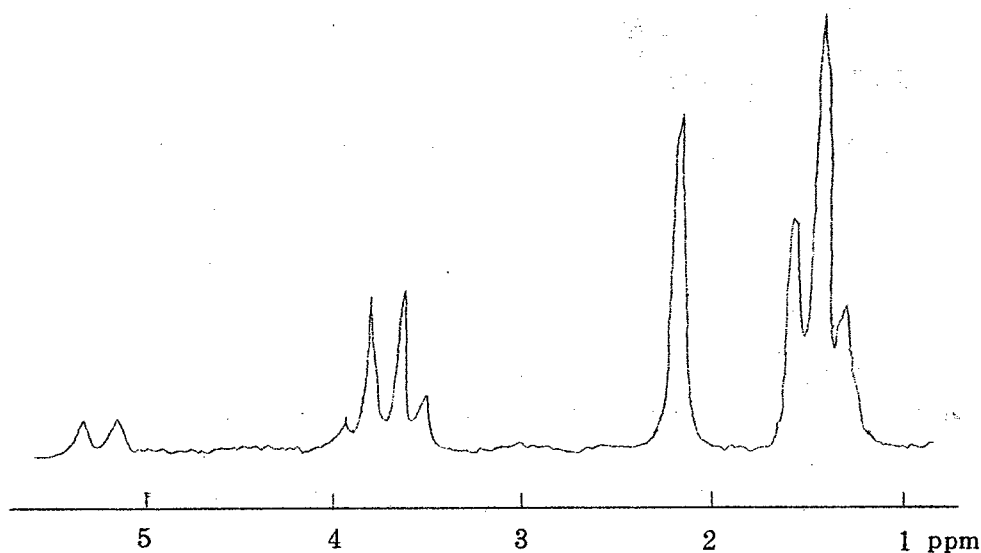


$\alpha$ -プロモ- $\alpha$ -メチル酪酸ブロミドから得られる三核コバルト錯体、

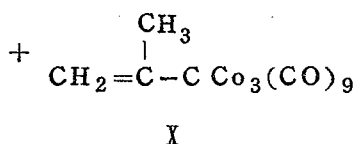
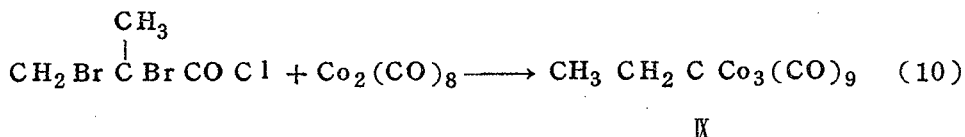
*n*-Pr 錯体と *iso*-Pr 錯体の生成比率 (3.6/1) が示すように、第1級炭素への転位が第2級炭素よりも優先する。一方、 $\alpha$ -ブromo- $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミドでは転位反応は起らず、 $\beta$ -水素2原子の脱離によりアセチレン錯体(I)を与えた。これらはイソプロピル基や $\alpha$ -フェネチル基による立体障害によるものと考えられる。

コバルトカルボニルがハロゲンの脱離に有用であることは上例から明白であり、水素の脱離よりも容易に進行すると思われた。そこで、 $\beta$ -位にさらにハロゲンを導入した化合物とコバルトカルボニルとの反応について検討した。 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジブromoイソ酪酸クロリドにコバルトカルボニルを作用させると $\alpha$ -ブromoイソ酪酸ブロミドと同様に  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C Co}_3(\text{CO})_9$  の生成が期待された。しかし、得られた錯体はそのNMRスペクトルが示すように  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C Co}_3(\text{CO})_9$  (II) 単一ではない。

図2. 反応(10)の生成物のNMRスペクトル(二硫化炭素中)



Ⅸによる $\tau$ . 6.22 (quartet,  $-\text{CH}_2-$ ), 8.50 (triplet,  $-\text{CH}_3$ )以外に $\tau$ . 4.67 (doublet,  $J=1$  cps. 1H),  $\tau$  4.88 (doublet,  $J$  1 cps. 1H),  $\tau$  7.72 (singlet 3H)にシグナルを示した。後者のシグナルはイソプロペニル基によるものであり、錯体Ⅸであると推定した。



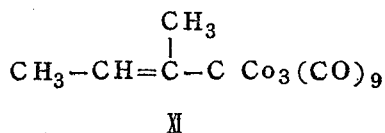
一方、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジブロモ- $\alpha$ -メチル酪酸クロリドでは転位生成物 iso-Pr C Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>は全く生成せず、Ⅸが生成した。

ⅩおよびⅨの生成では脱カルボニル反応

が起らず、脱酸素が起っている点で注目

される。これら脱酸素反応の機構は明らかでないが、ハロゲンが水素よりもコバルトカルボニルに対し親和力が強い

ため、転位反応に不可決なカルベン錯体Ⅷの生成以前に脱離が起り、反応のコースを変えた結果であると考えられる。



### 5.3 実験

融点はすべて柳本製MP-S2型微量融点測定装置を使用して測定し補正は行なわなかった。赤外吸収スペクトルは日本分光製DS-402G型分光光度計を用いて測定した。NMRスペクトルはVarian Model A-60あるいは日立-Perkin Elmer R-20を用いて測定した。

ガスクロマトグラフィによる定量分析はShimazu Gas Chromatograph Model GC-2Bで、Silicongrease 550カラムを5m用いた。

分析条件はカラム温度140℃, キャリヤーガス(H<sub>2</sub>), 流速130ml/minであり、内部標準としてスチレン, エチルベンゼンにはトルエンを、β-メチルスチレン, n-プロピルベンゼンにはエチルベンゼンをそれぞれ使用した。

反応はすべて窒素気流中にて行なった。

### 5.3.1. 試料

α-ブロモイソ酪酸ブロミド, モノクロロ酢酸クロリド, およびα-ブロモプロピオン酸ブロミドは東京化成製のものを使用した。クロロジフェニル酢酸クロリド, α-クロロ-α-フェニルプロピオン酸クロリド(bp 111-113°/12mmHg) 及びα-フェニルモノクロロ酢酸クロリド(bp 106-108°/14mmHg) は相当するα-オキシカルボン酸に五塩化リンを作用させ合成した。α-ブロモ-α-メチル酪酸ブロミド(bp 71-73°/20mmHg) および、α-ブロモ-α-フェニル酪酸ブロミド(bp 152-154°/22mmHg) は相当するカルボン酸ハライドに臭素を作用させ得た。α, β-ジブロモイソ酪酸クロリド(bp 67-70°/6mmHg) およびα, β-ジブロモ-α-メチル酪酸クロリド(bp 88-90°/11mmHg) はメタアクリル酸およびチグリン酸に臭素を付加させた後、チオニルクロリドを作用させ合成した。

### 5.3.2 クロロジフェニル酢酸クロリドと金属カルボニルとの反応

#### 5.3.2.1 コバルトカルボニルとの反応

クロロジフェニル酢酸クロリド(1.3g, 5mmol)のトルエン(35ml)溶液中にCo<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(3.6g, 10.5mmol)を加え、3時間煮沸した。反応後、生じた塩化コバルトはろ別し、母液は減圧下濃縮し、アルミナクロマトグラフィーにより分離した。ヘキサン-ベンゼン(10-3)混合溶媒により溶出される部分から、テトラフェニルエチレンとsym-テトラフェニルエタンの混合物を無色結晶として得た。収量0.2g(24%)。テトラフェニルエチレンと-エタンの生成比はNMRスペクトルにおけるエタンのメチン

プロトン ( $\tau$  . 5.26 , singlet ) とフェニルプロトン ( $\tau$  2.5 - 3.2 ) のシグナルの面積比から決定したところ、エチレン/エタンは 52/48 であった。また、ベンゼンを溶媒に使用した場合には 83/17 であった。

### 5.3.2.2 Fe(CO)<sub>5</sub> との反応

クロロジフェニル酢酸クロリド ( 2.6 g , 9.8 mmol ) と Fe(CO)<sub>5</sub> ( 4 g , 20.2 mmol ) のベンゼン ( 30 ml ) 溶液を 7 時間煮沸させると、一酸化炭素の発生と暗緑色固体の析出が認められた。反応後、塩化鉄をロ別し、ロ液を減圧濃縮すると褐色油状物質が得られた。この油状物質の赤外吸収スペクトルには 2090  $cm^{-1}$  に鋭い吸収があり、ジフェニルケテンの存在を示した。そこで、ケテンをエステルに誘導するために少量のエタノールを加えた後、アルミトクロマトグラフィにより分離した。ベンゼン-ヘキサン ( 3 : 10 ) 溶出部から極少量のテトラフェニルエタンが確認された。さらに、ベンゼン-ヘキサン ( 6 : 4 ) 溶液により溶出される部分からジフェニル酢酸エチルエステルが得られた。mp 59-60 °C ( Lit.<sup>18</sup> 58 °C ) 収量 0.71 g 30%

### 5.3.3 $\alpha$ -ブromo- $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミドと Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> の反応

$\alpha$ -ブromo- $\alpha$ -フェニル酪酸ブロミド ( 1.7 g , 5.6 mmol ) と Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ( 3.0 g , 8.7 mmol ) を 20 ml のベンゼンに溶解し、80°で 3.5 時間加熱した。反応溶液のガスクロマトグラフィによる分析から  $\beta$ -メチルスチレンのトランス体およびシス体と n-プロピルベンゼンが各々 112 mg ( 18% ) , 34 mg ( 5% ) , 181 mg ( 27% ) 生成していることが確認された。また、反応溶液から溶媒を留去すると暗赤色油状物質が得られた。このものはカラムクロマトで精製し、メタノールから再結晶すると、融点 33 °C の暗赤色針状結晶 (I) を与えた。収量 0.51 g ( 22% )

錯体 (I) ( 457 mg , 1.1 mmol ) を 20 ml の四塩化炭素に溶解し、臭素 ( 1.5 g ) の四塩化炭素 ( 10 ml ) 溶液を氷冷下滴下すると、152.5 ml ( 6.8 mmol ) の一酸化炭素を放出し、反応溶液からは白色結晶、1.1.2.2-テトラブromo-1-フェニルプロパンが単離された。mp 75-77 °C ( ヘキサン

から再結晶、文献値<sup>19</sup> 78-79° 収量 62 mg (14%)

分析値 C 25.51% H 1.97%

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub> としての計算値 C 24.80% H 1.85%

#### 5.3.4 PhC≡CCH<sub>3</sub> · Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>

1-フェニルプロピン (1.2 g, 10 mmol) と Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (3.4 g, 10 mmol) を 20 ml の石油エーテルに溶解し、室温で攪拌すると一酸化炭素が発生する。4 時間後、不溶部を別し、ロ液をアルミナカラムクロマトにより精製し、メタノールから再結晶すると暗赤色針状晶 PhC≡CCH<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> が得られた。mp 33 °C, 収量 1.8 g (45%)

#### 5.3.5 α-クロロ-α-フェニルプロピオン酸クロリドと Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> の反応

α-クロロ-α-フェニルプロピオン酸クロリド (2.6 g, 12.8 mmol) と Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (6.0 g, 17.5 mmol) を 50 ml のベンゼン中で 5 時間煮沸した。得られた赤紫色溶液をロ取し、減圧下溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトにより分離した。ベンゼン-ヘキサン (1:10) 溶液で溶出した部分から、紫色結晶 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (II) が 0.98 g (15%) 得られた。mp 66-67 °C (メタノールから再結晶)、I は PhC≡CH · Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> をメタノール中、硫酸で処理した際に得られた錯体との混融によっても融点の降下を示さなかった。

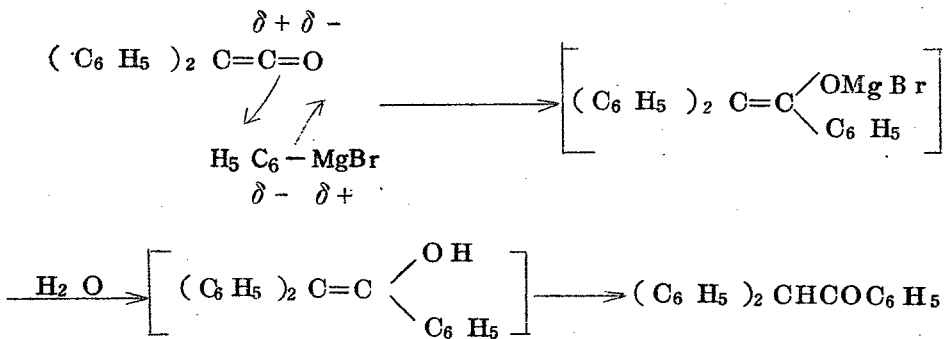
文 献

1. a) 梁孟宝, "金属錯体による新しい合成反応", 化学の領域, 増刊 89, P. 93(1970)  
b) M.Ryang, *Organometal. Chem. Reviews*, (A), 5, 67(1970)
2. E.J.Corey, M.F.Semmelhack, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 2757 (1967)
3. G.D.Burt, R.Pettit, *Chem. Commun.*, 517(1965)
4. K.K.Joshi, *J.Chem.Soc.*, (A), 594, 598(1966)
5. W.E.Hanford, J.C.Sauer, "Org.Reaction", Vol.3, P138(1946)
6. W.Kirmse, L.Horner, H.Hoffmann, *Ann.*, 614, 19(1958)
7. E.O.Fisher, A.Maasböl, *J.Organometal.Chem.*, 12, P15(1968)
8. U.Krüerke, W.Hübel, *Chem. Ind. (London)*, 1264(1960)
9. C.H.Bamford, G.C.Eastmond, W.R.Maltman, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1432(1964).
10. R.Marby, I.Wender, R.A.Friedol, F.A.Cotton, H.W.Sternberg, *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 6529(1958)
11. W.T.Dent, L.A.Duncanson, R.G.Guy, H.W.B.Reed, B.L.Shaw, *Proc.Chem.Soc.*, 169(1961)
12. G.Bor, B.Markó, L.Markó, *Acta.Chim.Acad.Sci.Hung.*, 27, 395(1961)
13. G.Bor, L.Markó, B.Markó, *Chem.Ber.*, 95, 333(1962)
14. P.W.Sutton, L.F.Dahl, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 261(1967)
15. G.Albanesi, E.Gavezzotti, *Chim.e Lind.*, (Milano) 47, 1322(1965)
16. B.L.Booth, R.N.Haszeldine, P.R.Mitchell, J.J.Cox, *J. Chem. Soc.*, (A), 691(1969)
17. 村橋俊介, 堀家茂樹, 城崇, 日化, 79, 68(1958)
18. Vorländer, Rack, *Chem.Ber.*, 56, 1126
19. Johnson, Mc.Ewen, *J.Amer.Chem.Soc.*, 48, 474

## 第 6 章 遷移金属アルキル錯体とケテンの反応

### 6.1 緒 言

Mg, Hg, Cd および Zn のアルキル化合物がケテンと反応し、ケトンを与えることが知られている<sup>1,2</sup>。例えばジフェニルケテンにフェニルグリニヤ試薬を作用させたのち、加水分解するとジフェニルアセトフェノンが得られる<sup>3</sup>。メチル亜鉛にケテンを作用させても同様に反応し、アセトンを生成する<sup>4</sup>。これらの反応は 1,2 双極子付加 (1,2-dipolar addition) により進行すると考えられている<sup>2</sup>。M-O のケテンへの付加は炭素-炭素間二重結合および炭素-酸素間二重結合で起る可能性があり、当初は H. Staudinger により前者への付加であると考えられていたがのちに後者への付加であることが H. Gilman らにより証明された<sup>5</sup>。



以上のように、典型金属アルキル化合物とケテンは 1,2-双極子付加によって形式的にはケテンが M-O 間に挿入した化合物を与えた。

一方、遷移金属錯体化学においては M-R 結合や M-H 結合は反応性に富み、これら結合間への一酸化炭素やアセチレン、オレフィンなどの挿入反応が起ることが多く、錯体触媒を用いる反応、すなわち、カルボニル化反応や

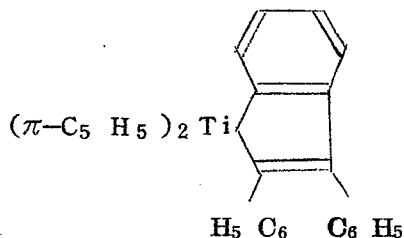
オリゴメリゼーション，高重合反応，水素化反応，異性化反応等の重要な一段階とみなされている。そこで，遷移金属アルキル錯体とケテンとの反応を検討し、非遷移金属アルキル化合物との反応性の比較および錯体触媒によるケテンの新しい反応の可能性を見出すことを目的として行つた結果について報告する。

## 6.2 結果と考察

### 6.2.1 ケテンと $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ の反応

$(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  (I) をジフェニルアセチレンとベンゼン中、 $80^\circ C$  で反応させると II のような Ti を含むシクロペンタジエン構造の錯体が生成することが知られている。<sup>6</sup> この反応は先ずジフェニル Ti 錯体の熱分解によつて生成する配位不飽和な Ti 錯体にトランが配位し進行すると考えられている。

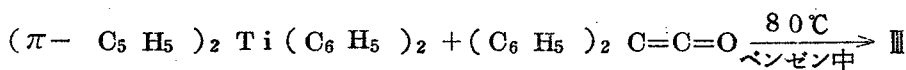
一方，著者らはシクロペンタジエニルチタニウム， $(\pi-C_5H_5)_2Ti$ ，にジフェニルケテンが配位した錯体を単離し，その構造および反応性を明らかにした。<sup>7</sup>



II

このことからケテンは Ti に容易に配位することができ， $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  とではトランと同様の反応を起しうると考えられた。

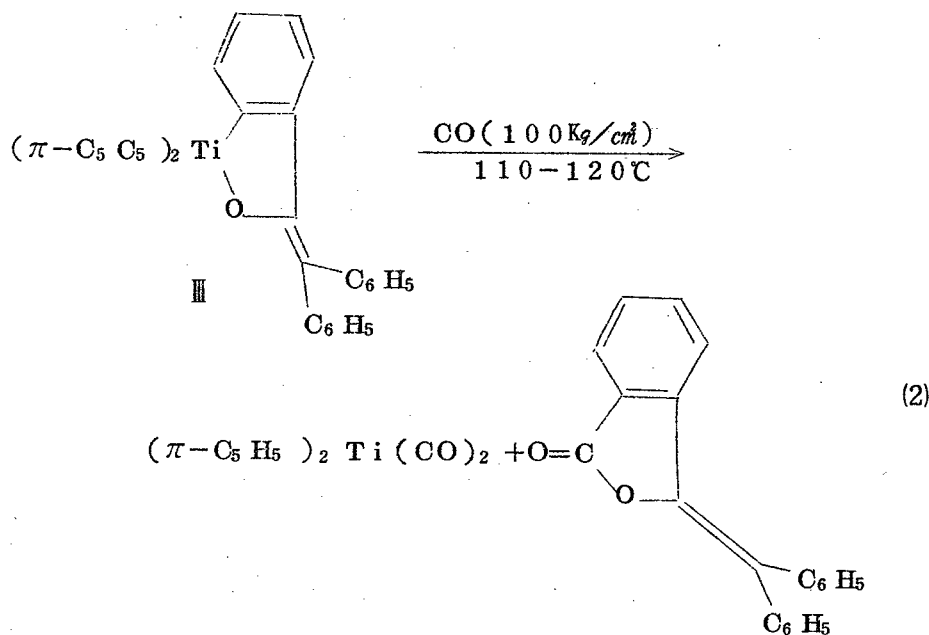
ジフェニルケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  とをベンゼン中、 $80^\circ C$  で加熱すると，反応溶液は橙色から緑色に変化した。この反応溶液から結晶状態では空気に安定な暗緑色結晶 III を 55% 収率で得た



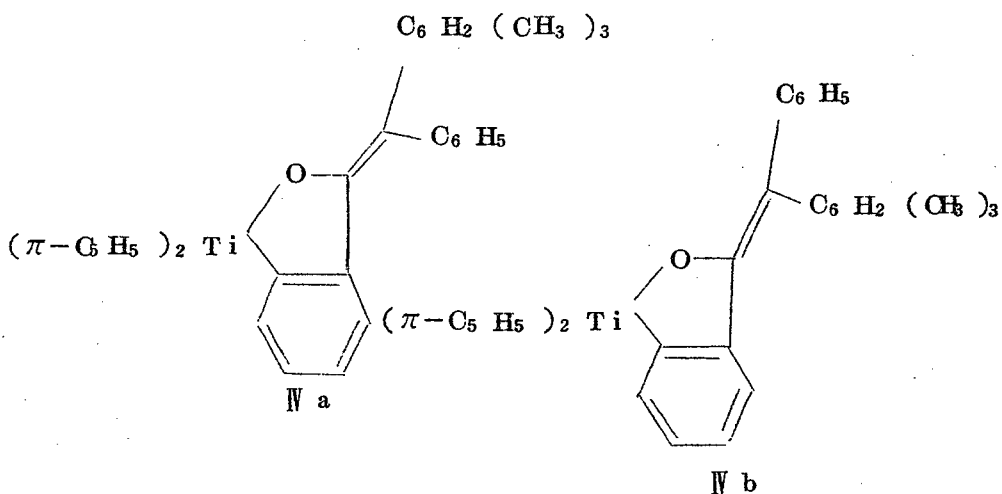
元素分析および分子量測定からⅢは  $C_{30}H_{24}OTi$  の組成を有することがわかった。これはⅡにおいてジフェニルアセチレンをジフェニルケテンに置換したものに相当する。Ⅲの赤外吸収スペクトルはカルボニル基に基づく吸収を示さず、炭素-炭素二重結合による吸収を  $1550\text{ cm}^{-1}$  に示し、 $900\text{ cm}^{-1}$  以下のシクロペンタジエンル環およびベンゼン環のCH面外変角振動による吸収がⅡに非常に良く似ている。また、そのNMRスペクトルはシクロペンタジエンル環および芳香族プロトンによるシグナルをそれぞれ  $\tau 3.82$  , (singlet),  $\tau 2.7\sim 3.0$  (multiplet) に面積比10:14で示した。

Ⅲを  $110-120^\circ$  において一酸化炭素 ( $100\text{ Kg/cm}^2$ ) で処理すると、 $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  と3-(ジフェニルメチレン)フタリドが得られた。

以上の実験結果からⅢは1.1-ジシクロペンタジエンル-3-(ジフェニルメチレン)-2.1-ベンズオキサチタノールであると結論した。



メジチルフエニルケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  を反応させても同様の暗緑色錯体が得られた。こゝで得られた錯体Ⅳは  $mp\ 180^\circ C$  (decomp) を示し、元素分析、分子量測定値から錯体Ⅲと同構造を持つことがわかった。しかし、そのNMRスペクトル(図1)を見るとシクロペンタジエニル環によるシグナルが  $\tau\ 3.80$  と  $\tau\ 3.72$  にシングレットが2本認められ、本来、オルト位とメタ位のメチル基が2:1であらわれるメジチル基のシグナルが幾分巾広くトリプレットとして  $\tau\ 7.80$  にあらわれた。これは後述するような理由からⅣがオレフィン結合でのシーストランス異性体の混合物であると推定された。すなわち、融点  $180^\circ C$  を示す前記錯体をトルエン-ヘキサンから繰返し再結晶すると  $mp\ 221-223^\circ C$  (decomp) を示す錯体が得られる。この錯体もまた、元素分析、分子量測定値から前記錯体と同一組成をもつことがわかった。また、そのNMRスペクトル(図2)はシクロペンタジエニル環によるシグナルを  $\tau\ 3.73$  に1本のシングレットのみを示し、さらに、メチル基のシグナルは  $\tau\ 7.67$  と  $\tau\ 7.89$  に面積比1:2でシングレットがあらわれメジチル基特有の型を示した。したがって、このものは単一物質であり、シス体あるいはトランス体のいずれかであると思われる。



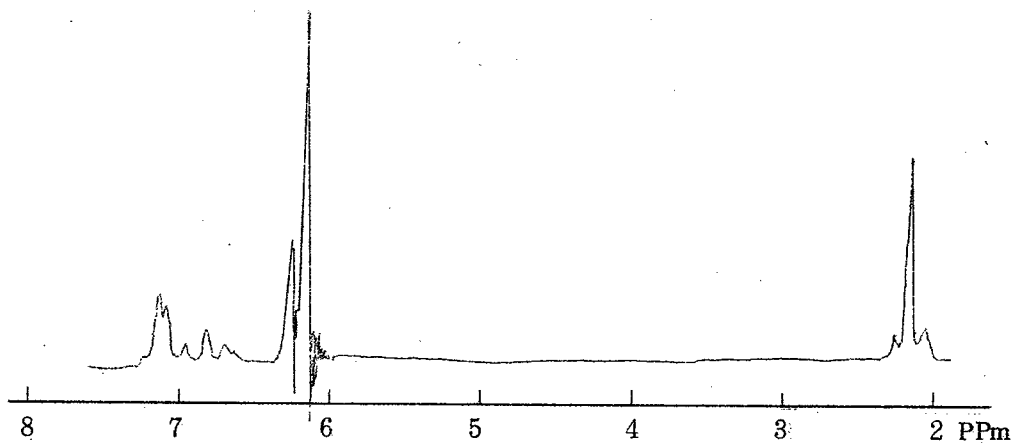


図1 IV (mp 180°) の NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub> 中)

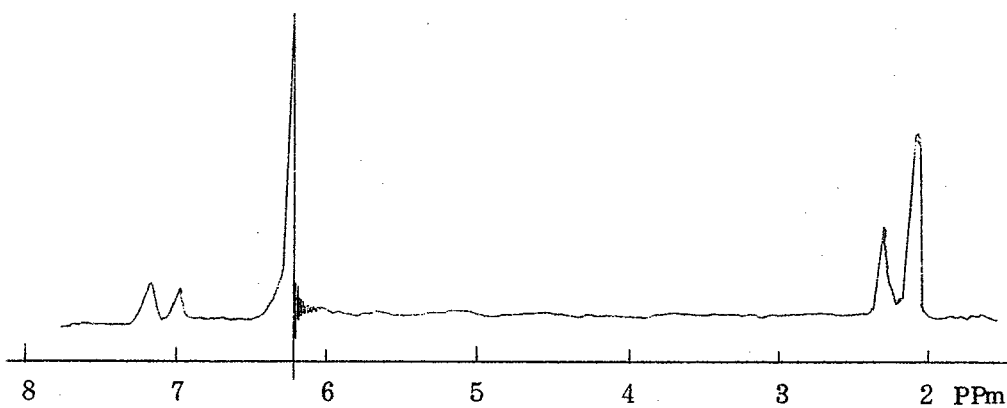
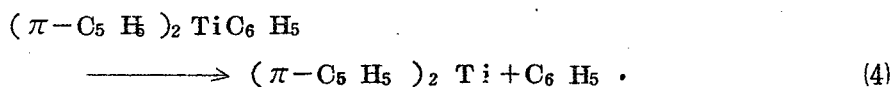
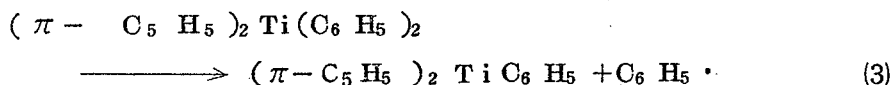


図2 IV (mp 221-223°) の NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub> 中)

メチルフェニルケテンも  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  と同様に反応し緑色反応溶液を与えたが安定な結晶として単離できなかつた。

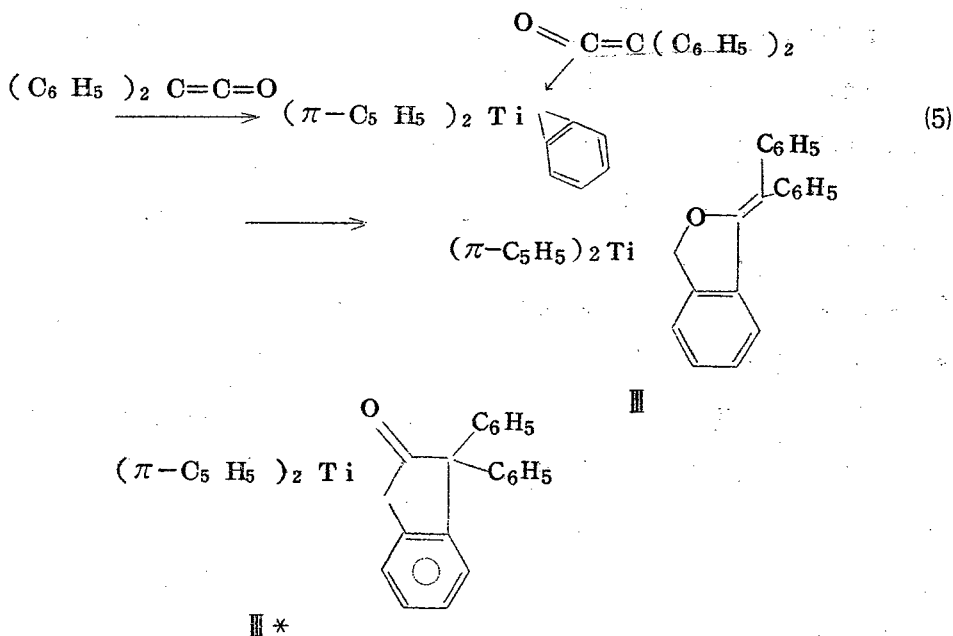
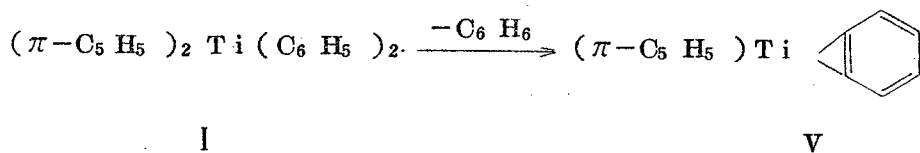
$(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  I をベンゼン中で煮沸するとベンゼンが生成し、ビフェニルは生成しない。この熱分解反応は下式に示すように  $Ti-C_6H_5$  結合が逐次的に開裂し、生じたフェニルラジカルが溶媒分子から水素を引抜きベンゼンを与えると考えられた。<sup>8</sup> 正井らはこゝで得られる  $Ti^{III}$  錯体にジフェニルアセチレンが配位したのち、オルト位の水素が脱離し II を生成すると推定した。<sup>6</sup>



最近、Dvorakらにより I の熱分解反応がこのような  $Ti-C_6H_5$  結合の開裂によるフェニルラジカル生成ではなく、 $Ti$  に結合している一方のフェニル基が他方のフェニル基のオルト位の水素原子を引抜きベンゼンを与えることが明らかにされた。<sup>9</sup> I の重ベンゼン中、および  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6D_5)_2$  (I') のベンゼン中での熱分解でそれぞれ  $C_6H_6$ ,  $C_6D_6$  が得られることがその論拠とされ、さらに I の熱分解生成物に塩化水素を作用させ、等量の  $C_6D_6$ ,  $C_6D_4H_2$  が得られることからフェニレン  $Ti$  錯体 V が生成すると結論された。また、II の生成経路についてもフェニレン錯体にジフェニルアセチレンが挿入する機構が提出された。

ケテンと  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  との反応もジフェニルアセチレンと同様に進行すると思われる。Dvorakら が提出した機構をこの場合にも適用するならば、I の熱分解によって生じたフェニレン錯体 V にジフェニルケテンが炭素-酸素間二重結合で配位したのち、 $Ti-C$  結合間に挿入し、

Ⅲを与えると考えられる。こゝで炭素-炭素二重結合の挿入した錯体Ⅲを与えず、炭素-酸素二重結合が反応に関与しⅢを生成することは興味深い。これには多くの要因が考えられるが、主にはチタン原子の酸素原子に対する親和性の強さとⅢの構造をとることによりTi, 酸素を含む五員環全体に共役系が拡がるためであると推定される。

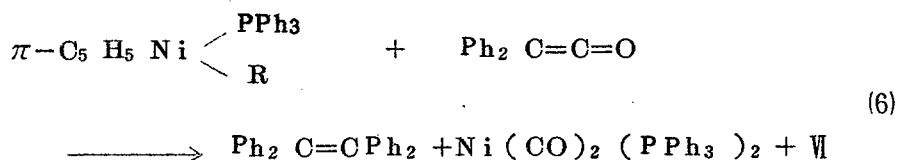


### 6.2.2 ジフェニルケテンと $\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)R$ との反応

$\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)R$ にイソニトリルを反応させるとニッケル-アルキル結合にイソニトリルが挿入することが知られている。<sup>10</sup>そこで $\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)R$ とジフェニルケテンとの反応について検討した。

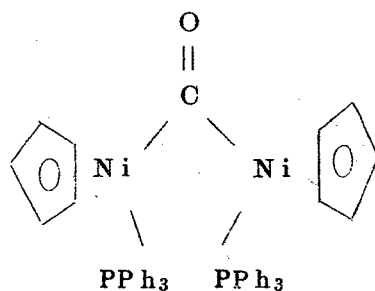
$\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)Ph$ とジフェニルケテンとをトルエン中で煮沸す

ると、テトラフェニルエチレン  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  , および緑色錯体 VI がアルキル錯体に対してそれぞれ 48% , 35% , 11% 収率で得られた。また、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  との反応でも同じ生成物が 25% , 25% , 8% 収率で得られた。



VI は mp 51-53°C を示す緑色結晶で、その元素分析、分子量測定から  $\text{C}_{47}\text{H}_{20}\text{OP}_2\text{Ni}_2$  の組成を持つことがわかった。VI の赤外吸収スペクトルは橋状カルボニルによる吸収を  $1840\text{cm}^{-1}$  に示し、その NMR スペクトルは  $\tau$  3.0 にフェニル基による多重線、 $\tau$  5.05 にシクロペンタジエニル環による一重線を面積比 30 : 10 で示した。以上の結果から VI の構造を下図のように推定した。

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{R}$  はイソニトリルとの反応で挿入生成物を与えるのに対し、ケテンとの反応では挿入生成物は全く与えず、ケテンの脱カルボニル反応が起った。イソニトリルの挿入反応では  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CNR})\text{CR}=\text{NR}$  が生成し、この生成過程にはイソニトリルによるトリフェニルホスフィンの配位子交換が起らなければならない。また、挿入反応は一般的に配位した不飽和化合物へのアルキル基の移動によって起

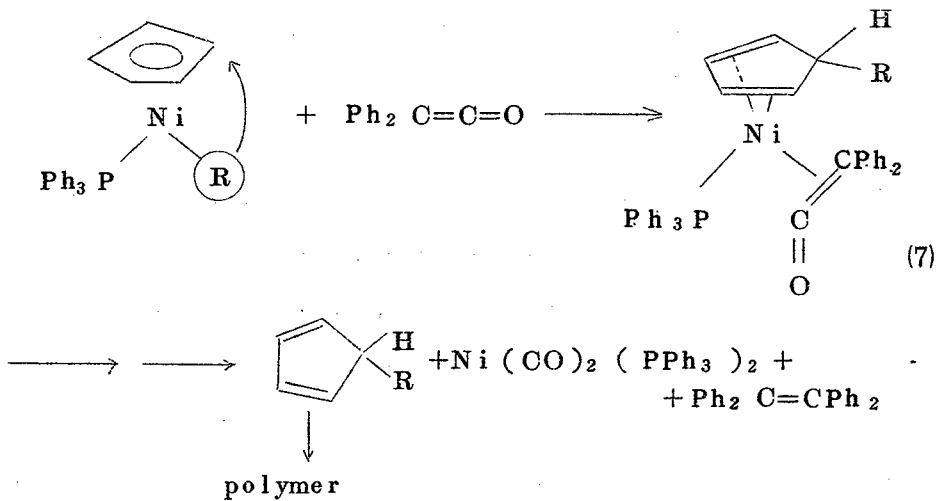


VI

ることが良く知られている。<sup>1</sup>したがってジフェニルケテンとの反応で挿入反応が起らなかったのはジフェニルケテンがイソニトリルやトリフェニルホスフィンに比べ配位能力が低く、トリフェニルホスフィンを配位子置換しえなかつたためであると解釈される。なお、ケテンの配位能力がホスフィンよりも低いことは第2章で述べたように白金錯体においても認められている。<sup>12</sup>

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$  は一酸化炭素との反応でも挿入反応生成物を与えず、フェニルシクロペンタジエンと  $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  を生成する。<sup>13</sup> フェニルシクロペンタジエンの生成はアルキル基が容易にシクロペンタジエンル環に移っていることを示す。同様の金属に結合したアルキル基の移動は  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_5$  と一酸化炭素の反応においても認められている。<sup>14</sup>

このようなアルキル基の移動はケテンとの反応においても起っていると考えられるがアルキルシクロペンタジエンは単離できなかつた。これは反応温度度が比較的高くそのため不安定なシクロペンタジエンが重合したものと考えられる。以上の点から考え次のような推定機構も提出できるであろう。まず、ケテンの金属への接近によりアルキル基はシクロペンタジエンル環に移動し配位座を一つ提供する。ケテンはこゝへ配位したのち脱カルボニルされテトラフェニルエチレンを与える。第3章で述べたように  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  はケテンの脱カルボニル能を示さなかつたが、こゝではニッケルが脱カルボニル能を示した。これは錯体中金属の状態を種々と変化させればケテンの脱カルボニル能を持つようになることを示唆している。



### 6.2.3 非遷移金属アルキル化合物との反応性の比較

6.2.1, 6.2.2で述べたようにケテンは $(\pi-C_5H_5)_2TiPh_2$  (I) とは I の熱分解により生じたフェニレン錯体 (V) の Ti-C 結合に C=O で挿入した生成物 III を与え,  $\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)R$  とは挿入反応を行わず, 脱カルボニル反応によりテトラフェニルエチレンを生成した。このような Ti や Ni 錯体以外の遷移金属アルキル錯体として  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$  や  $\pi-C_5H_5Co(PPh_3)(CH_3)_2$ ,  $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$ ,  $\pi-C_5H_5Mo(CO)_3H$ ,  $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$  とジフェニルケテンとの反応についても検討したが明確な結論を得るに至らなかった。

しかし, いずれにしても遷移金属アルキル錯体がケテンに対する反応性において非遷移金属のそれに大いに異なることは事実である。非遷移金属アルキル化合物が低温でごく簡単にケテンに付加し, M-C 間にケテンの挿入した化合物を生成するのに対し, 上記遷移金属錯体は非遷移金属化合物のように単純な反応を行なわなかった。これらは M-C 結合の分極の程度の相異に主に起因すると思われる。非遷移金属化合物においてはその電気陰性度の差により  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  の分極を示すのに対し, 遷移金属錯体においては, 他の

配位子との  $d\pi-p\pi$  相互作用による電子の授受に大きく影響され  $M-C$  間の分極が小さくなり共有結合性が増大するためであると推定される。

## 6.3 実 験

### 6.3.1 ジフェニルケテンと $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$ との反応

ジフェニルケテン 0.7 g (3.5 mmol) と  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  1.5 g (3 mmol) を 15 ml のベンゼンに溶解し、これを窒素気流中 80°C で 1.5 時間加熱した。この間に反応溶液は橙色から濃緑色に変化した。冷後反応溶液から溶媒ベンゼンを留去すると濃緑色結晶が得られた。この粗結晶をベンゼン-ヘキサンから再結晶し、0.47 g (55%) の III を得た。mp, 206°C (decomp)

分析値 C 80.25% H 5.44% 分子量 444

$C_{30}H_{24}OTi$  としての計算値 C 80.36% H 5.39% 分子量 448

### 6.3.2 メジチルフエニルケテンと I との反応

メジチルフエニルケテン 0.85 g (3.5 mmol) と I 1.2 g (3.6 mmol) を 20 ml のベンゼンに溶解し、80°C で 1 時間加熱した。反応溶液からベンゼンを留去したのち、残留物をトルエン-ヘキサンから再結晶し 0.3 g (23%) の濃緑色結晶 (IV) を得た。このものは mp, 180°C (decomp) を示し、その NMR スペクトルは  $\tau$  7.80 (巾広いトリプレット),  $\tau$  3.80 (シングレット)  $\tau$  3.72 (singlet),  $\tau$  2.82~3.4 (complex) を示し、IVa と IVb の混合物であった。

分析値 C 80.80% H 6.59% 分子量 496

$C_{33}H_{31}OTi$  としての計算値 C 80.64% H 6.36% 分子量 492  
さらに、この濃緑色結晶をくりかえしトルエン-ヘキサンから再結晶し mp 221-223°C (decomp) を示す異性体の一方を単離した。

分析値 C 80.41% H 6.57% 分子量 484  
 $C_{33}H_{31}OTi$ としての計算値 C 80.64% H 6.36% 分子量 492  
このNMRスペクトルは $\tau$ 7.89 (S, 6H),  $\tau$ 7.67 (S, 3H),  $\tau$ 3.73  
(S 10H),  $\tau$ 2.8-3.2 (complex, 11H)を示した。

### 6.3.3 IIIと一酸化炭素との反応

III, 1.62gを30mlのベンゼンに溶解し,これを内容積100mlのステンレス製オートクレーブに入れ,一酸化炭素を100Kg/cm<sup>2</sup>圧入し110-120°で5時間ふりまぜた。冷後得られた褐色反応溶液から溶媒を留去したのち,残留物を60°/1mmHgで昇華し( $\pi-C_5H_5$ )<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> 0.07gを得た。  
( $\pi-C_5H_5$ )<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>は標品との赤外吸収スペクトルの比較により同定した。

昇華残留物を数回にわたってメタノールで抽出を繰返した。この抽出液からメタノールを留去し,残留物を少量のメタノールから再結晶し0.45gの3-(ジフェニルメチレン)フタリドを得た。mp145-147°(Lit<sup>18</sup> mp147-148°)

分析値 C 84.09% H 4.57%  
 $C_{21}H_{14}O_2$ としての計算値 C 84.54% H 4.73%

3-(ジフェニルメチレン)フタリドはその赤外吸収スペクトルに $\gamma$ -ラク톤の $\nu C=O$ および $\nu C=C$ を1767, 1630cm<sup>-1</sup>に吸収を示し,文献値<sup>18</sup>と一致した。

### 6.3.4 $\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)Ph$ とジフェニルケテンとの反応

$\pi-C_5H_5Ni(PPh_3)Ph$ <sup>13</sup> 2.2g (4.75mmol)とジフェニルケテン2g (10mmol)を30mlのトルエンに溶解し,これを110°で4時間加熱した。冷後反応溶液から溶媒トルエンを減圧で留去し,残留物をアルミナカラムクロマトにより分離した。まず,ヘキサン-ベンゼン(2:1)混合溶媒で溶出される部分からテトラフェニルエチレン0.79g(48%, Ni錯体

に対して)を得た。さらに、ヘキサン-ベンゼン(1:2)で溶出される部分から $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ を薄黄色プリズム晶として得た。収量1.31g(35%)

分析値 C 71.82 H 4.79% 分子量 626

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{NiP}_2$ としての計算値 C 71.39% H 4.73% 分子量 639

また、ベンゼンで溶出される部分から緑色微細結晶Ⅵを得た。これはトルエン-ヘキサンから再結晶するとmp 52-53°を示した。収量0.4g(11%)

分析値 C 70.80% H 5.27% 分子量 776

$\text{C}_{47}\text{H}_{20}\text{OP}_2\text{Ni}_2$ としての計算値 C 70.55% H 5.04% 分子量 800

文 献

1. H. Ulrich, "Cycloaddition Reaction of Heteroatomulens", Academic Press, New York, P89(1967)
2. M. F. Lappert, B. Prokai, Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press, New York, Vol. 5, P225(1967)
3. H. Standinger, Chem. Ber., 40, 1145(1907)
4. C. D. Hurd, A. D. Sweet, C. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 55, 335(1933)
5. H. Gilman, L. C. Hechert, J. Amer. Chem. Soc., 42, 1010(1920)
6. H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 750(1968)
7. P. Hong, K. Sonogashira, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1821(1966)
8. G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, Doklady Akad. Nauk SSSR, 159 383(1964)
9. J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, Chem. Commun., 411(1970)
10. Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Haginava, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 532(1968). J. Organometal, Chem 18 189(1969)
11. M. L. H. Green, "Organometallic Compounds", Vol. 2, p258(1968)
12. 洪 萩原 未発表結果
13. H. Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, N. Hagihara, J. Organometal, Chem, 6 86(1966)

14. M. J. Bennett, R. Masom, Proc, Chem, Soc. 273(1963)  
J. A. Mc Cleverty, G. Wilkinson, J. Chem, Soc 4096(1963)
15. M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli J. Organometal, Chem,  
10 127(1968)
16. H. Staudinger, Ann, 356 51(1908)
17. W. E. Hanford, J. C Sauer, "Org, Reaction",  
Vol. 3, p139(1946)
18. J. Rigaudy, P. Derible, Bull. Soc. Chim. France,  
3047(1965)

## 第7章 ケテンと遷移金属アルキニル錯体との反応<sup>1</sup>

### 7.1 緒 言

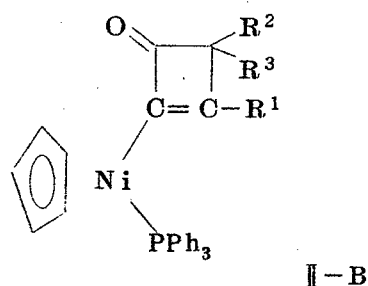
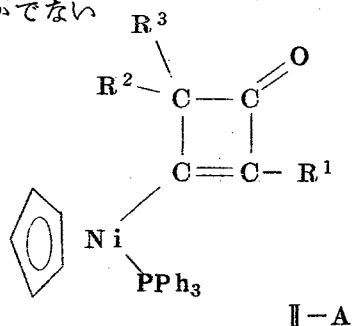
$\sigma$ -アルキルニッケル錯体,  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(PR<sub>3</sub>)-Rに室温でイソニトリニルを作用させるとアルキルニッケルの $\sigma$ -結合にイソニトリルが挿入するのに対し, ケテンでは全く挿入反応は行われず, 脱カルボニル反応が起ることを前章で述べた。<sup>3</sup> ケテンとアルキル錯体の反応を調べる過程で一種のアルキル錯体と見なされるアルキニル錯体にケテンが1.2環状付加し,  $\sigma$ -シクロブテニル錯体を好収率で生成することを見出した。本章ではアルキニル錯体とケテンの付加反応およびそこで得られた $\sigma$ -シクロブテニル錯体の性質について述べる。

### 7.2 結果と考察

ジフェニルケテンと $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(PPh<sub>3</sub>)C≡CH(Ⅰa)のベンゼン溶液を窒素雰囲気中, 室温で静置すると数時間で溶液は緑色から褐緑色に変化する。反応生成物をアルミナクロマトグラフィにより分離すると, 主生成物として1:1付加体(Ⅱa)と少量のNi(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ⅲ)が得られた。1:1付加体(Ⅱa)は空気に安定で, ベンゼンやテトラヒドロフラン等には易溶であるが, 飽和炭化水素にはほとんど溶解しなかった。1:1付加体の組成は元素分析及び分子量測定によって確認された。付加体の赤外吸収スペクトルにはもはや $\nu$ C≡C や  $\nu$ C=C=Oに基く吸収は存在せず, カルボニル伸縮振動による吸収が $1704\text{cm}^{-1}$ に観測された。また, そのNMRスペクトルには芳香族プロトンとシクロペンタジエニル環プロトンによるシグナル以外に $\tau$ 4.1にオレフィン性プロトンのシグナルを与えた。

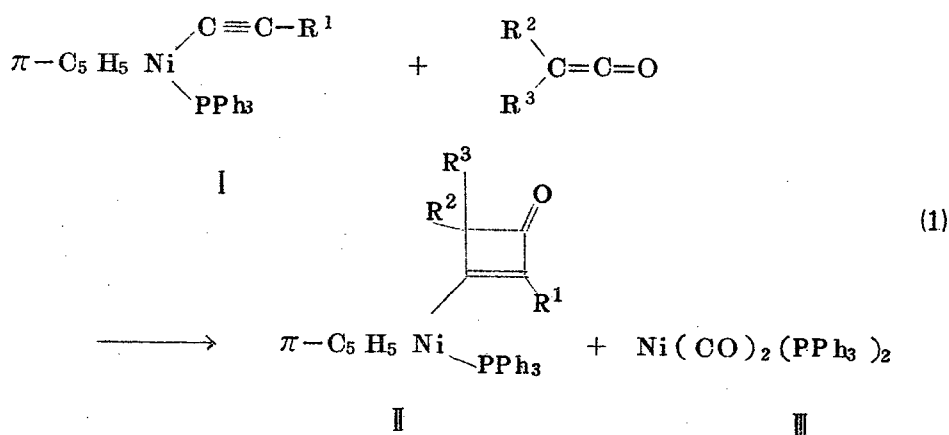
これらの結果から，II aは ジフェニルケテンが I a のアセチレン結合に環状付加したσ-シクロブテノニル錯体であると結論できる。

σ-シクロブテノニル錯体の構造として，ジフェニルケテンの付加の方向により，II-AとII-B が考えられるが上記結果からはそのいずれであるかは明らかでない



しかし，ケテンと I a とから得られた 1 : 1 付加体 II b ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ) の NMR スペクトルから II-A であることが示された。すなわち，そのスペクトルにはオレフィン性プロトンとメチレンプロトンのシグナルが各々，単一線として  $\tau$ , 4.27 及び 7.19 に観測された。これは両プロトン群がカルボニル基によつて隔離された構造 II-A の妥当性を示す。

置換エチル Ni 錯体も同様にケテンと反応し，高収率でσ-シクロブテノニル錯体を与えた。その分析結果を表 1 に示した。



| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                                   | R <sup>3</sup>  | color | mp · (°C) | yield   | Found (calcd) |                  |              |              |            |
|----------------|--|-----------------|-------|-----------|---------|---------------|------------------|--------------|--------------|------------|
|                |  |                 |       |           |         | C             | H                | P            | MW           |            |
| II a           | H  | Ph              | Ph    | green     | 120     | 32%           | 77.04<br>(77.38) | 5.27<br>5.16 | 5.17<br>5.12 | 593<br>605 |
| II b           | H  | H               | H     | brown     | 145     | 27            | 72.21<br>(71.56) | 5.08<br>5.11 |              | 445<br>453 |
| II c           | CH=CH <sub>2</sub>                               | Ph              | Ph    | green     | 135-137 | 70            | 78.80<br>(78.00) | 5.39<br>5.27 | 4.62<br>4.90 | 612<br>631 |
| II d           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | Ph              | Ph    | green     | 108-109 | 78            | 79.81<br>(79.32) | 5.02<br>5.18 | 4.79<br>4.50 | 674<br>681 |
| II e           | CH <sub>3</sub>                                  | Ph              | Ph    | green     | 164-165 | 82            | 77.78<br>(77.57) | 5.75<br>5.37 | 4.88<br>5.00 | 607<br>619 |
| II f           | p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | Ph              | Ph    | green     | 122-124 | 80            | 79.83<br>(79.48) | 5.45<br>5.37 | 4.28<br>4.45 |            |
| II g           | p-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | Ph              | Ph    | green     | 131-133 | 62            | 71.42<br>(71.11) | 4.97<br>4.51 | 3.89<br>4.07 | 760        |
| II h           | H  | CH <sub>3</sub> | Ph    | green     | 141-143 | 72            | 75.43<br>(75.17) | 5.32<br>5.38 | 5.57<br>5.70 | 532<br>543 |
| II i           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | H               | H     | green     | 148-149 | 84            | 73.46<br>(74.89) | 4.97<br>5.14 | 5.61<br>5.85 | 527<br>529 |
| II j           | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CHPh <sub>2</sub> | Ph              | Ph    | green     |         | 31            | 78.13<br>(78.18) | 5.27<br>5.22 |              | 829        |

表1 シクロブテノニル<sup>9</sup>ニッケル錯体(II)

付加反応に關与しうる二重結合と三重結合の共存したビニルエチニル錯体，  
 II c，の場合にもケテンの付加はアセチレン結合において起り，これは1-  
 ブテン-3-イニルメチルエーテルとジメチルケテンの反応と同様で，二重  
 結合よりも三重結合において環状付加が容易であることを示している。

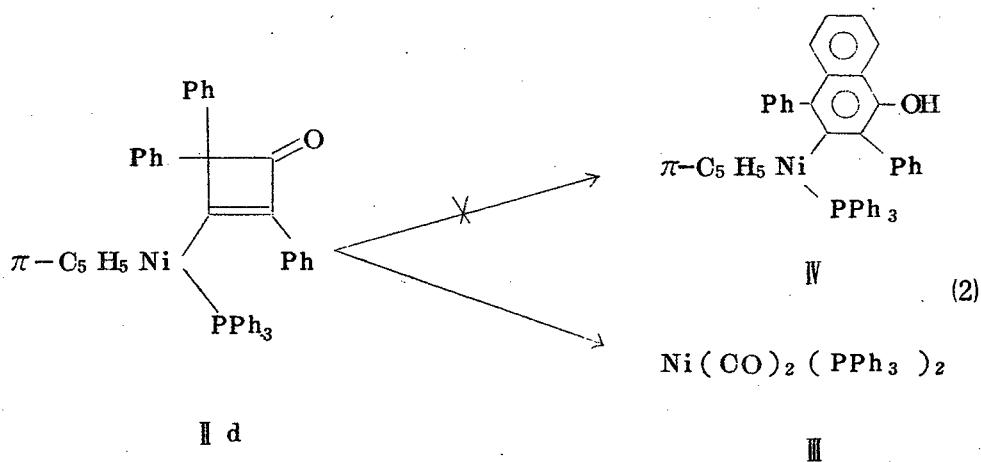
ケテンとしては，ケテン，フェニルメチルケテン及びジフェニルケテンが  
 付加生成物を与えたが，メジチルフェニルケテンでは付加生成物は単離され  
 ず， $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ のみが得られた。 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ の生  
 成量はケテンの種類によつて異り，メジチルフェニルケテン  $\gg$  ジフェニルケ  
 テン  $>$  フェニルメチルケテン  $\gg$  ケテン=Oであつた。

ケテンの不飽和結合に対する環状付加反応の方向は結合の極性によつて決  
 定される。<sup>5</sup> アルキニル錯体との付加生成物が II-A であることはアルキニル  
 基  $\beta$ -炭素が求核的であることを示す。付加反応の機構として Zwitterion  
 機構や四中心反応機構が通常考えられているがいずれにしても，反応(1)では  
 ケテン自身の分極に示されるような親電子的な中心炭素が  $\beta$ -炭素と結合  
 している。これは  $\beta$ -炭素の求核性を示すもの  
 であり，その求核性はアルキニル基の反結合性  
 分子軌道への金属から  $\pi$ -donation によつて  $\text{R}_2-\overset{\delta-}{\text{C}}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$   
 達成されたと考えられる。このような  $\pi$ -don-  
 ation の存在はアルキニル錯体におけるアセ  
 チレン結合<sup>6</sup> や M-C 結合<sup>7</sup> に関する赤外吸収スペクトルの研究によつて明  
 らかにされている。また，化学的に示された例もある。 $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2$   
 $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  の水和反応による  $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  の生成<sup>8</sup> や  
 アルキニル白金錯体の HX の付加反応によるビニル白金錯体の生成<sup>9</sup> は各々，  
 反応の第1段階でプロトンの求核的  $\beta$  炭素への攻撃が起つていると考えられ  
 る。

ジフェニルケテンがアセチレン類と反応してナフトール誘導体を生成する  
 ことが知られており<sup>10</sup> 中間体としてシクロブテノンの生成が考えられている<sup>11</sup>

Arensらはそのような中間体シクロブテノンの単離に成功した。<sup>12</sup> シフェニルケテンとアセチレンエーテルを $-30^{\circ}\text{C}$ で反応させるとシクロブテノンエーテルが生成する。このシクロブテノンエーテルをベンゼン中で穏やかに加熱すると転位シナフトール誘導体に変化し、シクロブテノン中間体説が立証された。

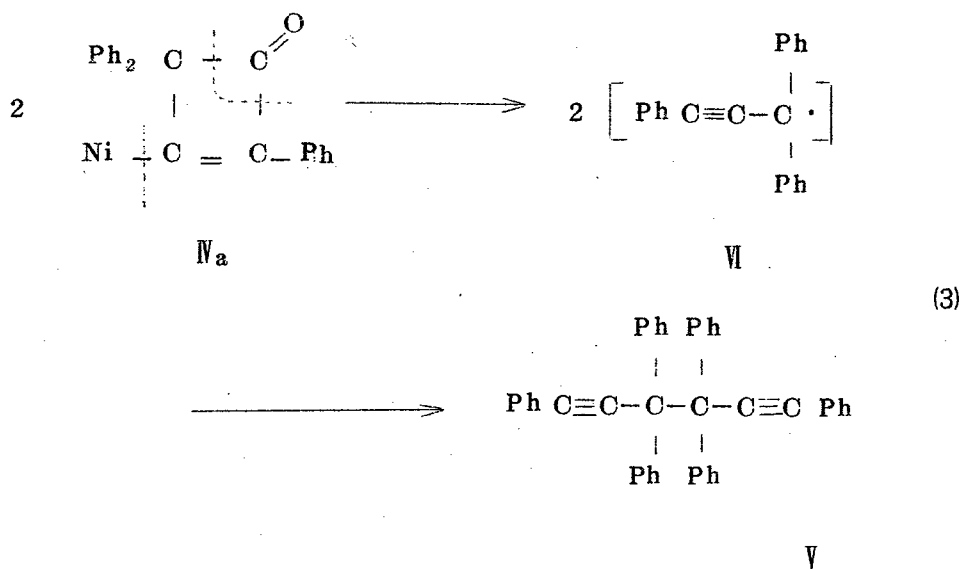
そこで、先のシクロブテノニル錯体(II d)を加熱することにより、ナフトール錯体(IV)への誘導を試みた。しかし、期待された転位生成物は得られず、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ が56%収率で生成した。



$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ の生成はII dの分解過程で中心金属ニッケルがシクロブテノニル基からカルボニル基を脱離させていることを示す。反応(1)において生成した $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ もシクロブテノニル錯体の分解によるものと推定された。事実、II dをベンゼン中にて室温で長時間放置すると分解し $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ を与えた。したがって、ケテンの種類と $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ との生成量の関係はシクロブテノニル錯体の安定性の大小を示し、その序列から明らかなように安定性に対し立体的な要因が大きいことを示している。

シクロブテノニル基の脱カルボニル反応は一酸化炭素加圧下においても認

められた。II d を  $50\sim 60^\circ$  で一酸化炭素 ( $90 \text{ Kg/cm}^2$ ) と反応させると  $\text{Ni}(\text{CO})_3 \text{PPh}_3$  (44%) と 1,3,3,4,4,6-ヘキサフェニルヘキサジイン-1.5 (V) (18%) が生成した。ヘキサジイン (V) はシクロブテノニル基の脱カルボニルによつて生成したトリフェニルプロピニルラジカル (VI) の二量化により生成したものと推定される。



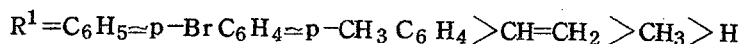
一酸化炭素加圧下においても、脱カルボニル反応が進行する事実は非常に興味深く、これらはシクロブテノニルラジカル の不安定性及び、トリフェニルプロピニルラジカル の安定性と  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})$  基の持つ脱カルボニル能に帰因するものと推定される。 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)$  基の脱カルボニル能は、前章におけるアルキル錯体とジフェニルケテンとの反応において示され、さらにはアシル錯体が生成すると考えられる反応系  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}-\text{PhCOCl}-\text{Zn}$  においてアシル錯体が生成せず  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  が生じる場合でも示されている。<sup>13</sup>

シクロブテノニル錯体 (II) の赤外吸収スペクトル及び NMR スペクトルを表 2 に示した。

|      | R   | NMR *                            |                               |   | I R            |
|------|---|----------------------------------|-------------------------------|---|----------------|
|      |   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Others  | $\nu$ C=O      |
| II a | H   | 5.11 t                           | 2.5 t                         | =CH 4.11 (s)  | 1700 $cm^{-1}$ |
| II e | CH <sub>3</sub>                                 | 5.08                             | 2.76                          | -CH 8.80 (s)  | 1700           |
| II c | CH=CH <sub>2</sub>                              | 5.03                             | 2.7                           | H(cis) 4.24 (d, J=6 Cps)<br>=C<br>H(trans) 4.11 (d, J=12 cps) | 1697           |
| II f | p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 4.91                             | 2.7                           | -CH <sub>3</sub> 7.70 (s)                                     | 1700           |
| II g | p-Br C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>              | 4.89                             | 2.88                          |   | 1690           |
| II d | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 4.88                             | 2.90                          |   | 1704           |
| II b | H   | 4.82                             | 2.62                          | =CH 4.27 (s), -CH <sub>2</sub> 7.19 (s)                       | 1690           |
| II i | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 4.73                             | 2.68                          | -CH <sub>2</sub> 7.36 (s)                                     | 1690           |
| II h | H   | 5.09                             | 2.7                           | =CH 4.28 (s) -CH <sub>3</sub> 8.54 (s)                        | 1710           |
|      |   | *1, 60 Mc · in CDCl <sub>3</sub> |                               | *2, KBr Disc.   |                |

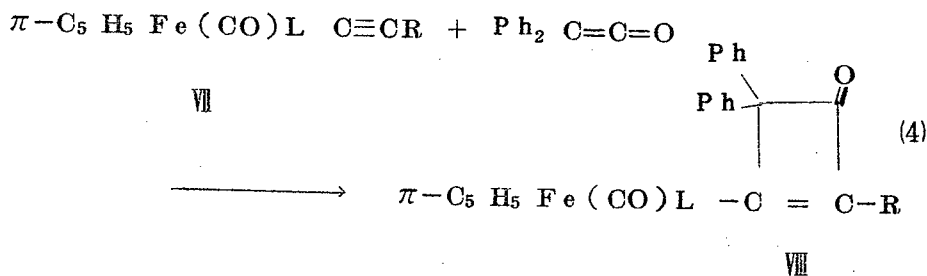
表2 シクロブテノニルニッケル錯体(II) のIRおよびNMRスペクトル

赤外吸収スペクトルはカルボニル伸縮振動に基づく吸収を  $1690 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  に示した。NMRスペクトルにおいて、 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  環プロトンの化学シフトは置換基  $R^1$  の影響をうける。 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  環プロトンの化学シフトは  $\tau$  4.88 ~ 5.11 の値を示し、次の順序で低磁場側に移動し、共役性の順に低磁場側にシフトしている。



この結果はシクロブテノニル基とニッケル原子間に  $d\pi\text{-}p\pi$  相互作用の存在を示すものと推定される。すなわち、シクロブテノニル基と金属原子間の  $d\pi\text{-}p\pi$  相互作用により金属原子の電子密度が減少し、その結果  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  環プロトンも deshield され化学シフトが低磁場側へ移動するものと考えられる。

シクロブテノニル鉄錯体が  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-C}\equiv\text{CR}$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) とジフェニルケテンとの反応によつて得られた。シクロブテノニル鉄錯体は空気に安定な黄色の結晶で、その赤外吸収スペクトルは2本の末端カルボニルによる吸収とケトンによる吸収を示した。同様の反応は  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{C-Ph}$  とジフェニルケテンとでも起り、赤色結晶として付加体を与えた。得られた鉄錯体の元素分析および赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルを表3及び表4に示した。



|        | R               | L                | color  | mp.       | yield | C                | H            | MW         |
|--------|-----------------|------------------|--------|-----------|-------|------------------|--------------|------------|
| VIII a | Ph              | CO               | yellow | 189-190°C | 80%   | 73.57<br>(73.75) | 4.27<br>4.27 | 478<br>472 |
| VIII b | Ph              | PPh <sub>3</sub> | red    | 160-162   | 70    | 78.57<br>(78.19) | 4.84<br>4.99 | 716<br>707 |
| VIII c | CH <sub>3</sub> | CO               | yellow | 178-179   | 95    | 70.50<br>(70.27) | 4.22<br>4.42 | 403<br>410 |

表3 シクロブテノニル鉄錯体

|        | I R (cm <sup>-1</sup> )                              |                | NMR (τ) <sup>*3</sup>         |                               |                 |
|--------|--|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
|        | νC≡O   | νC=O           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> |
| VIII a | 2035, 1982 <sup>1</sup><br>(2025, 1970) <sup>2</sup> | 1711<br>(1708) | 2.05-2.9                      | 5.54                          |                 |
| VIII b | 1950<br>(1940)                                       | 1693<br>(1693) | 2.2-3.5                       | 5.81                          |                 |
| VIII c | 2035, 1983<br>(1995, 1966)                           | 1710<br>(1710) | 2.72                          | 5.42                          | 8.0             |

\*<sup>1</sup> KBr 錠剤

\*<sup>2</sup> CHCl<sub>3</sub> 溶液

\*<sup>3</sup> CDCl<sub>3</sub> 中

表4 シクロブテノニル鉄錯体のIRおよびNMRスペクトル

シクロブテノニルニッケル錯体が熱的に幾分不安定であつたのに対して、鉄錯体はその融点を示すように非常に安定である。また、 $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)RがTHF環流下トリフェニルホスフィンと反応させるとアルキル基のmigrationによつて $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(PPh<sub>3</sub>)CORを与えるのに対して、VIでは相当するアシル錯体は生成しなかつた。このような反応挙動は、フェニルエチニル鉄錯体<sup>14</sup>に類似し、同様に金属-炭素原子間にd $\pi$ -p $\pi$ 相互作用の存在を示唆している。

遷移金属アルケニル錯体が単離された例は比較的少い。Ni錯体としては

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{-CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ <sup>15</sup>, 鉄錯体では $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ <sup>16, 17</sup>が知られている。前者がフッ素の電子吸引性により安定であるのに対して後者は熱, 空気, に非常に不安定である。一方, 我々によつて合成されたシクロブテノニル錯体はニッケル及び鉄錯体とも, 固体状態では熱, 空気に安定である。このような安定性はNMRスペクトルや反応性から明らかにされたように金属-炭素結合間が $d\pi\text{-}p\pi$ 相互作用により二重結合性が生じたことに起因する。 $d\pi\text{-}p\pi$ 相互作用は金属の充填 $d$ 軌道電子のアルケニル基の反結合軌道への移動であるがシクロブテノニル錯体では $\text{C}=\text{C}$ 結合に共役したカルボニル基の $-\text{M}$ 効果により金属からシクロブテノニル基への電子の移動を円滑化させているものと思われる。

### 7.3 実 験

融点はすべて柳本製MP-S 2型微量融点測定装置を使用して測定し補正は行なわなかつた。赤外吸収スペクトルは日本分光製DS-4 0 2 G型分光光度計を用いて測定した。NMRスペクトルは日立-perkin ElmerR-20を用い, テトラメチルシランを内部標準として測定した。分子量はKnauer Vapor Pressure Osmometerを用いてベンゼンまたはクロロホルム中にて測定した。反応はすべて窒素気流中にて行つた。

#### 7.3.1 試 料

$\pi\text{-CpNi}(\text{PPh}_3)\text{-C}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) は $\pi\text{-CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  と $\text{RC}\equiv\text{C-MgBr}$ の反応<sup>18</sup>から得た。

$\pi\text{-CpNi}(\text{PPh}_3)\text{-C}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ) はジエチルアミンによる $\pi\text{-CpNi}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  と $\text{RC}\equiv\text{CH}$  間での分子間脱塩酸法<sup>1</sup>によつて得た。

ジフェニルケテン<sup>19</sup>, メチルフェニルケテン<sup>20</sup>, ケテン<sup>21</sup>, メジルフェニルケテン<sup>21</sup>,  $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ <sup>14</sup>,  $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$

$C\equiv CPh^{14}$ ,  $\pi-CpFe(CO)_2C\equiv C\cdot CH_3$  各々文献記載の方法によって合成した。

### 7.3.2 $\pi-CpNi(PPh_3)C\equiv CPh$ と $Ph_2C=C=O$ との反応

$\pi-CpNi(PPh_3)C\equiv CPh$  (1.45g, 3mmol) の 20 ml のベンゼン溶液中にジフェニルケテン (0.9g, 4.6mmol) を加え、室温で48時間反応させた。反応溶液は緑色から褐緑色に変化する。反応溶液から溶媒を留去した後、アルミナクロマトグラフィによって分離した。ヘキサン-ベンゼン (1:1) 混合溶媒で溶出される部分から少量の  $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$  を得た。また、ベンゼン-酢酸エチル (5:1) 溶出部から緑色結晶 II d (ヘキサン-ベンゼンから再結晶) を得た。収量 1.6g (78%)

### 7.3.3 $\pi-CpNi(PPh_3)C\equiv CH$ とフェニルメチルケテンとの反応

$\pi-CpNi(PPh_3)C\equiv CH$  (0.55g, 1.34mmol) の 5 ml ベンゼン溶液にフェニルメチルケテン (0.4g) を加え、室温で48時間静置した。得られた緑色溶液は減圧下で溶媒を留去し、アルミナクロマトにより分離した。ベンゼン-酢酸エチル (5:1) で溶出される緑色帯から、暗緑色結晶を得た。収量 0.53g (72%)

### 7.3.4 $\pi-CpNi(pPh_3)C\equiv CH$ とケテンの反応

アセトンの熱分解によって得たケテンを  $-70^\circ C$  で  $\pi-CpNi(h_3)C\equiv CH$  (1.0g, 2.44mmol) のトルエン (30ml) 溶液中に泡出させると反応溶液は緑色から赤褐色に変化し、褐色沈澱が生じる。2日間、室温で放置したのち、ケテンポリマーである褐色沈澱を口別した。口液は減圧下溶媒を留去させると褐色プリズム晶を与える。この結晶を少量のクロロホルムに溶解し、アルミナクロマトで分離した。ベンゼン-酢酸エチル (3:1) で溶出される部分から褐色プリズム晶が得られた。このものはベンゼンにもあまり溶けず、クロロホルム、THFに易溶であった。ベンゼン-クロロホル

△から再結晶，収量 0.3 g (27%)

### 7.3.5 II d ( $R^1=R^2=R^3=Ph$ ) の熱分解反応

II d (1 g, 1.47 mmol) を 10 ml のシユレンク管に置き，110–120°C で 2 時間半加熱すると緑色結晶は薄黄色に変化する。所程時間後反応混合物は少量のベンゼンに溶解し，アルミナ上でクロマト分離した。ベンゼン–ヘキサン (1 : 1) 混合溶媒で溶出される部分から  $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ ，III，が得られた。収量 0.26 g (56%) III は別途合成した試料とその赤外吸収スペクトルが一致することにより，確認された。

### 7.3.6 II d と一酸化炭素との反応

II d (1 g, 1.47 mmol) を 30 ml のベンゼンと共にオートクレーブに仕込み，CO (90 Kg/cm<sup>2</sup>) を加熱し，反応温度 50–60°C で 6 時間振盪すると黄褐色溶液が得られる。反応溶液は溶媒を留去した後アルミナクロマトにより分離した。まず，ヘキサン–ベンゼン (10 : 1) 溶出部から  $Ni(CO)_3PPh_3$  (0.26 g, 44%) を得た。さらに，ベンゼン–ヘキサン (3 : 7) 溶出部から 1, 3, 3, 4, 4, 6, -ヘキサフェニルヘキサジーン-1.5 (V) を得た。V はベンゼン–エタノールから再結晶すると mp 172–174° を示し，文献記載<sup>22</sup> の融点 (174–175°) に一致した。収量 0.07 g

Found, C 94.10% H 5.5%

Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>, C 94.34% H 5.66% Mw 534

質量スペクトル M<sup>+</sup> 534

### 7.3.7 $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2C\equiv CPh$ とジフェニルケテンの反応

$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2C\equiv C-C_6H_5$  (0.6 g, 2.2 mmol) とジフェニルケテン (0.4 g, 2.2 mmol) を 15 ml のベンゼンに溶解し，室温で 24 時間反応させた。得られた黄褐色反応溶液から溶媒を留去し，残留物をアルミナカラムクロマトにより分離した。ベンゼン–酢酸エチル (10 : 1) 混合溶媒

で溶出する黄色部分から黄色結晶Ⅷdを得、これをベンゼン-ヘキサンから再結晶し精製した。収量0.82g(80%)

### 7.3.8 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ とジフェニルケテンの反応

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$  (0.11g, 0.51mmol) とジフェニルケテン (0.15g, 0.75mmol) を10mlのベンゼンに溶解し、室温で反応させ7.3.7と同様に処理して0.2g(95%)のⅧcを得た。

### 7.3.9 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$ とジフェニルケテンの反応

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$  (0.2g, 0.4mmol) とジフェニルケテン (0.2g, 1.3mmol) を10mlのベンゼンに溶解し、室温で反応させ得られた赤褐色溶液を7.3.7と同様に処理し、0.2g(70%)の橙赤色結晶Ⅷbを得た。

文 献

1. 金子, 正井, 洪, 金, 菌頭, 萩原, 有機金属化合物討論会講演要旨集, p.196, 1969年 大阪
2. Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 532(1968): J. Organometal. Chem., 18, 189(1969)
3. 洪, 萩原, 日本化学会第22年会, 講演要旨集 P.1616(1969年, 東京)
4. R. H. Hasek, P. G. Cott, J. C. Martin, J. Org. Chem., 29, 2510(1964)
5. H. Ulrich, "Cycloaddition Reaction Of Heterocumulenes" Academic Press, New York, P. 63(1967)
6. G. E. Coates et al, "Organometallic Compounds", Vol. 2, P. 271, Mezhuan aod Co., Ltd., London(1968)
7. H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organometal. Chem., in Press,
8. P. M. Jolly, R. Pettit, J. Organometal. Chem., 12, 491(1968)
9. M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., (A), 356(1968)
10. C. I. Smith, H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2619(1939)
11. C. I. Smith, H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1181(1941)
12. J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, Rec. Trav. Chem., 77, 1153(1958)
13. 洪, 萩原, 未発表結果
14. M. L. H. Green, T. Mole, J. Organometal. Chem., 12, 404(1968)
15. D. W. McBride, E. Dubek, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., 1752(1964)

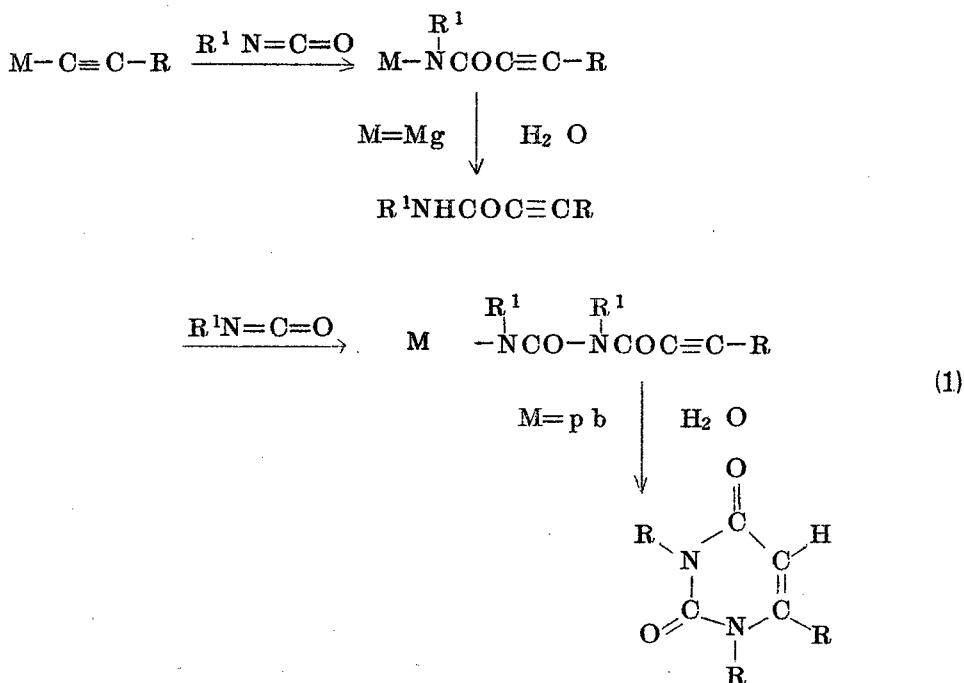
16. M L H Green, M Ishaq, T. Mole, Z Naturforsch, 206, 598 (1965)
17. R. B. King, M B. Bisnette, J. Organometal. Chem , 2, 15 (1964)
18. H Yamazaki, T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, N. Hagihara, J. Organometal. Chem , 6, 86 (1966)
19. H. Standinger, Ann. , 356, 51 (1908)
20. H. Standinger, Rnziicka, Ann. , 380, 278 (1911)
21. W. E. Hanford, J. C. Sauer, "Org. Reaction " , Vol. 3, P108 (1946)
22. Wieland, KLoss, Ann. , 470 217

## 第8章 アルキニル錯体とイソシアネートとの反応

### 8.1 緒 言

アルキニル錯体にケテンを作用させると、ケテンは炭素-炭素間三重結合に環状付加しシクロブテノル錯体を生成することを前章で述べた。イソシアネートはヘテロクムレンとしてケテンと良く似た化学的性質を示すことが知られている。そこで、アルキニル錯体とイソシアネートとの反応について検討してみた。

ケテンがほとんどのオレフィンに対し1,2-環状付加生成物を与えるのに比べ、イソシアネートは通常のオレフィンには付加せず、エナミン、ケテンアセタールあるいはケテンアミナールのような求核的なオレフィンと反応させ初めて付加生成物も得ることができる。そのようなオレフィンに $\beta$ -水素が存在する場合には鎖状付加体として不飽和アミドを与えるが、 $\beta$ -水素が存在しない時には1,2-環状付加生成物、シクロブタン誘導体が生成する。<sup>1</sup> イソシアネートとアセチレン化合物との反応はオレフィン程には知られておらず、フェニルイソシアネートのエトキシアセチレンへの1,4付加による4-エトキシ-2-キノロンの生成が報告されている<sup>2</sup>のみである。一方、非遷移金属アルキニル化合物との反応が二三報告されている。フェニルイソシアネートはアルキニルマグネシウム化合物に対して、アルキルグリニャー試薬に対すると同様に金属-炭素間に挿入し、アセチレンカルボン酸アミドを与え<sup>3</sup>アルキニル鉛化合物とではイソシアネート二分子が挿入した生成物を与える。<sup>4</sup>



本章では，ニッケルアルキニル錯体とイソシアネートの反応を検討する過程で，イソシアネートがエチニル錯体と反応し，アセチレン炭素-水素間に挿入した鎖状付加体を得たので，その結果について記述する。<sup>5</sup>

## 8.2 結果と考察

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ <sup>6</sup> (I d) とフェニルイソシアネートをテトラヒドロフラン中室温にて2日間静置すると，反応溶液は濃緑色から褐緑色に徐々に変化した。反応溶液から溶媒を留去した後，残留物をアルミナカラムクロマトによつて分離した。まず，ベンゼン-酢酸エチル(10:1)混合溶媒によつて溶出される部分から少量の未反応出発物質 I a とフェニルイソシアネートの三量体であるトリフェニルイソシアヌレート(40%)を得た。さらに，ベンゼン-酢酸エチル(1:1)混合溶媒により溶出された部分から濃緑色結晶 II a を得た。II a は I a とフェニルイソシアネートの，

1 : 1 付加物に結晶溶媒としてベンゼン 1 分子を加えた化学組成  $C_{38} H_{32} N O P Ni$  をもつことがその元素分析値から明らかにされた。結晶溶媒の存在はトルエンを再結晶溶媒に用いた際の元素分析値および、後述する NMR スペクトルの結果から明らかにされた。

II a の赤外吸収スペクトルには、 $2080\text{ cm}^{-1}$  にアセチレン三重結合による吸収と、 $3395$  および  $1655, 1640\text{ cm}^{-1}$  に第 2 級アミドによる吸収が観測された。

また、NMR スペクトルは、 $\tau 2.1 \sim 3.2$  (多重線)、 $\tau 4.06$  (ブロードな一重線) および  $\tau 4.75$  (一重線) に面積比  $26 : 1 : 5$  のシグナルを示し、三種類のプロトンの存在を示した。これらのシグナルは各々、フェニル基、NH 基、シクロペンタジエニル基に帰属される。 $\tau 4.06$  にあらわれたブロードな一重線の NH 基への帰属は重水の添加により、そのシグナルが消失することからも支持される。(図 1) 結晶溶媒の存在は面積比が 1 : 1 付加物の、 $20 : 1 : 5$  よりも芳香族プロトンがベンゼン 1 分子分多いことから示唆されるが、トルエンから再結晶した場合にトルエンのメチル基によるシグナルが  $\tau 7.65$  に観測されることから確認された。

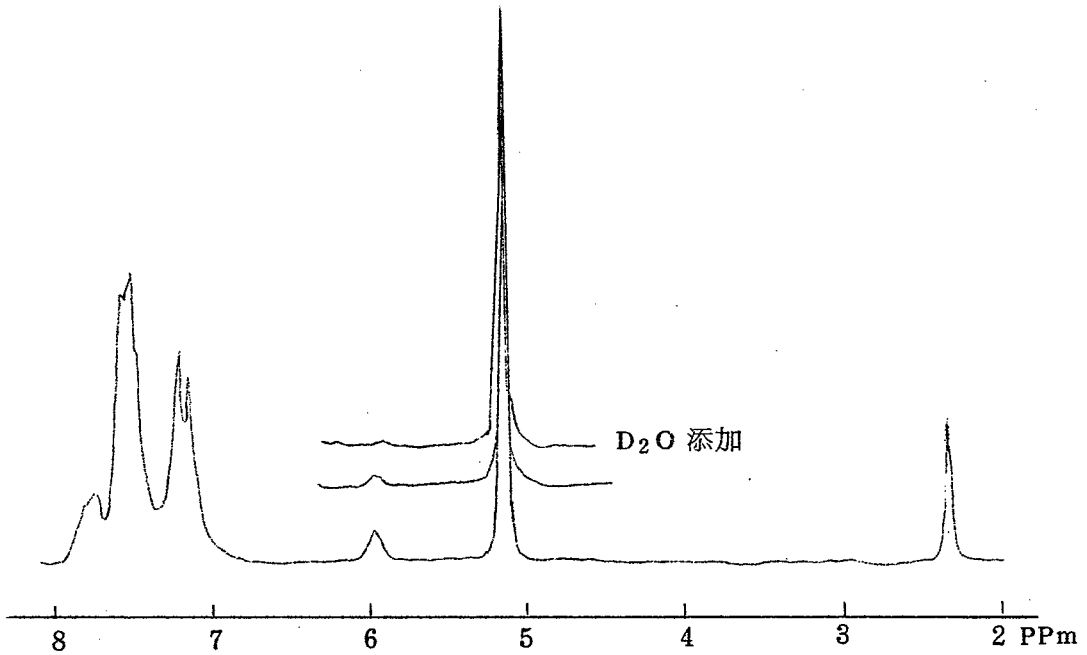


図1  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPH}_3)\text{C}\equiv\text{C CONHPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$  の  
NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$  中)

以上の実験結果から、Ⅱaはトリフェニルホスフィン- $\pi$ -シクロペンタジエニル-2-(フェニルカルバモイル)エチニルニッケルであると結論した。この構造はフェニルイソシアネートがⅠaの  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  結合間に挿入していることを示す。

同様の反応はⅠaとp-トリルイソシアネート、および  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PBu}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$  (Ⅰb) とフェニル(あるいはトリル)イソシアネートの反応でも起りⅡaに相当する化合物を24, 27, 64% 収率で与えた。得られた錯体の融点, 形状, 元素分析結果を表1に示した。

|      | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                | S*      | color      | Mp.      | yield | Found (Calcd) %  |              |              |              |
|------|---------------------------------|-------------------------------|---------|------------|----------|-------|------------------|--------------|--------------|--------------|
|      |                                 |                               |         |            |          |       | C                | H            | N            | P            |
| IIa  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | benzene | dark green | 109°     | 35%   | 74.50<br>(75.02) | 5.22<br>5.30 | 2.39<br>2.30 | 5.16<br>5.09 |
| IIa  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | toluene | dark green | 102-104° |       | 75.15<br>(75.26) | 5.42<br>5.51 | 2.45<br>2.25 | 5.22<br>4.98 |
| IIb  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | p-Tolyl                       | benzene | dark green | 113-115° | 24%   | 75.28<br>(75.26) | 5.42<br>5.51 | 2.37<br>2.25 | 5.24<br>4.98 |
| IIc  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | —       | pale green | 142-144° | 27%   | 66.56<br>(66.41) | 8.57<br>8.14 | 3.04<br>2.98 | 6.71<br>6.59 |
| IIId | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | p-Tolyl                       | —       | pale green | 133-135° | 64%   | 66.93<br>(66.96) | 8.53<br>8.23 | 3.01<br>2.89 | 6.46<br>6.39 |

S\* Solvent of crystallization

表1  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C≡CCONHR<sup>2</sup>(S\*)



こゝで得られた 2-(アリアルカルバモイル)-エチニル錯体(II)の赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルを各々表2,表3に示した。赤外吸収スペクトルにはC≡C伸縮振動,NH伸縮振動,アミドI,II,およびIII吸収帯が観測された。NH伸縮振動およびアミドI吸収帯(νCO)はホスフィンにより顕著な相異が認められる。トリフェニルホスフィンを配位としたIIa(あるいはIIb)ではそれぞれ3395cm<sup>-1</sup>(3400cm<sup>-1</sup>),1640cm<sup>-1</sup>(1645cm<sup>-1</sup>)に吸収を示すのに対し,トリブチルホスフィン錯体IIc(あるいはIId)では3265,3215cm<sup>-1</sup>(3255,3200cm<sup>-1</sup>,1629,1618cm<sup>-1</sup>(1619cm<sup>-1</sup>))とかなり低波数側に観測される。これらはトリフェニルホスフィン錯体が非会合状態にあるのに対し,トリブチルホスフィン錯体が水素結合により会合していることを示す。<sup>8</sup> またこのような結果はトリフェニルホスフィン錯体が結晶溶媒をもつのに対し,トリブチルホスフィン錯体が結晶溶媒を含まないという事実と関係するものと考えられる。トリブチルホスフィン錯体における2本のNH伸縮振動は通常のアミドに認められている<sup>8</sup> trans-cis異性体によるものと考えられる。

|      | νNH        | νC≡C | Amide I        | Amide II | Amide III |
|------|------------|------|----------------|----------|-----------|
| II a | 3395       | 2080 | 1655 (sh) 1640 | 1507     | 1311      |
| II b | 3400       | 2080 | 1645           | 1517     | 1312      |
| II c | 3265, 3215 | 2090 | 1629, 1618     | 1528     | 1315      |
| II d | 3255, 3200 | 2080 | 1619           | 1517     | 1315      |

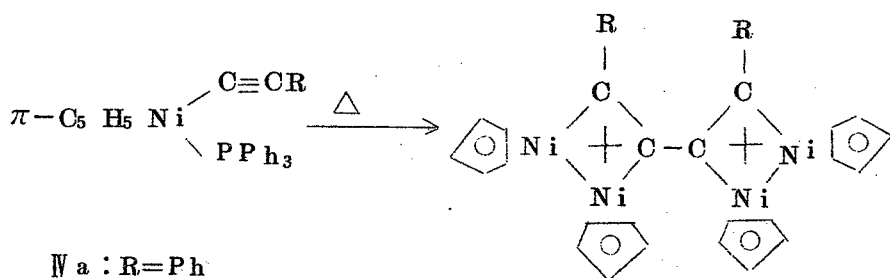
表2 IIの赤外吸収スペクトル(Nujol mull) (cm<sup>-1</sup>)

|      | $\tau$           |      |                               |                                 |                 |
|------|------------------|------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|
|      | aromatic H       | NH   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub> |
| II a | 2.1-3.2(m)       | 4.06 | 4.75(s)                       |                                 |                 |
| II b | 2.1-3.2(m)       | 4.10 | 4.78(s)                       |                                 | 7.80(s)         |
| II c | 2.4-3.05(m)      |      | 4.70(s)                       | 8.0-9.3(m)                      |                 |
| II d | 2.72(d), 2.90(d) | 2.80 | 4.71(s)                       | 8.0-9.3(m)                      | 7.81(s)         |

表3 IIのNMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>中)

芳香族イソシアネートはエチニル錯体(I)の三C-H結合間に挿入するという興味ある結果を与えた。一方、同反応条件下での置換エチニル錯体に反応させると置換エチニル錯体は回収される。また、反応温度を高めるとエチニル錯体の熱分解生成物を与えた。 $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ni(PPh<sub>3</sub>)C≡CPh(IIa)とフェニルイソシアネートをベンゼン環流下で反応させると暗緑色針状晶(Va)を与える。元素分析、質量スペクトルからVaは( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(C≡CPh)<sub>2</sub>に相当する組成を有し、窒素や酸素原子を含まないことがわかった。これらからVaはフェニルエチル錯体(IIa)の熱分解生成物であると推定しIIa単独を加熱しVaを単離し確認した。また、トリルエチニル錯体IIbからも熱分解生成物Vbが生成した。

Va及びVbの赤外吸収スペクトルにはすでにアセチレン結合による吸収は観測されず、NMRスペクトルには芳香族およびシクロペンタジエニルプロトンを示すのみである。これらの事実はVがアルキニル金属結合を含まず、アルキニル基のカップリングによつて生成したジアセチレンの配位錯体であると推定させた。Tilmey-Bassettらはジフェニルジアセチレンと[OpNiCO]<sub>2</sub>との反応からジアセチレン錯体、( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Ni<sub>4</sub>(PhC≡C-C≡CPh)を得ているが、Vaの赤外吸収スペクトル及びNMRスペクトルはこのもののそれに全く一致し、同一物質であることを示した。



Ⅱa : R=Ph

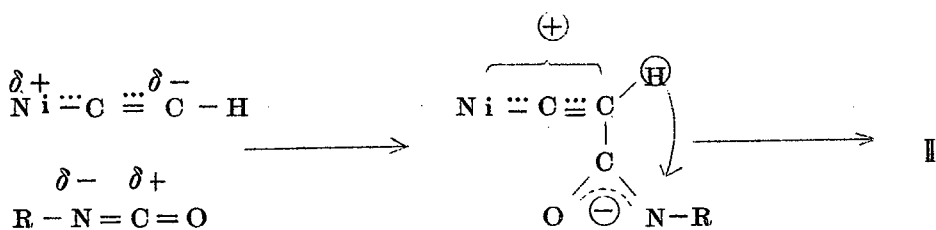
Ⅱb : R=Tolyl

Ⅴa : R=Ph

Ⅴb : R=Tolyl

したがって置換アルキニル錯体は分解過程で金属-アルキニル結合が断裂し、アルキニル基の二量化によりジアセチレンとなり、ふたたび金属に配位するものと推定される。

以上のように、イソシアネートはエチニル錯体と反応し  $\equiv\text{C}-\text{H}$  に挿入した生成物、鎖状付加物を与え、置換エチニル錯体とは付加反応を行わなかった。したがって、鎖状付加物を与える反応はオレフィンとの反応で考えられているように1,2-環状付加体を経るのではなく、Ⅱのような Zwitter ion 型の中間体を経て進行するものと考えられる。すなわち、ケテンとアルキニル錯体の付加反応でケテンの親電子的な中心炭素原子とアルキニル基の求核的な  $\beta$ -炭素原子との相互作用により反応が進行したのと同様に、イソシアネートの親電子的な炭素原子とアルキニル基  $\beta$ -炭素原子の相互作用により、まず、Zwitter ion 型中間体(Ⅱ)が生成し、さらにⅡにおいて水素移動が起り、結果的にイソシアネートが  $\equiv\text{C}-\text{H}$  に挿入すると考えられる。



### 8.3 実 験

赤外吸収スペクトルは日本分光製DS-402G型分光光度計を用いて測定した。NMRスペクトルは日立-Perkin Elmer R-20を用い、重水素化クロロホルム中、テトラメチルシランを内部標準として測定した。融点はすべて柳本製MP-S2型微量融点測定装置を使用して測定し補正は行なわなかつた。

#### 8.3.1 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{C}\equiv\text{CH}$ (I a) とフェニルイソシアネートとの反応

I a (0.3 g, 0.73 mmol) とフェニルイソシアネート (0.33 g, 3 mmol) をテトラヒドロフラン (10 ml) 中室温にて2日間静置した。反応溶液は徐々に濃緑色から褐緑色に変化する。反応溶液から溶媒を減圧下、留去した後、残留物をアルミナクロマトによつて分離した。まず、ベンゼン-酢酸エチル (10:1) 混合溶媒により溶出される部分から緑色と無色結晶からなる混合物が得られた。これをベンゼンから再結晶し、トリフェニルイソシアヌレートを得た。収量0.13 g (40%) さらに、再結晶母液から0.02 gの未反応出発原料 I a が得られた。ベンゼン-酢酸エチル (1:1) 混合溶媒により溶出される部分から濃緑色結晶 II a が得られた。ベンゼン-ヘキサンから再結晶すると mp. 109° (分解) を示した。収量0.45 g (35%)

### 8.3.2 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PBU}_3)\text{-C}\equiv\text{CH}$ と $p\text{-トリルイソシアネート}$ との反応

I b (0.8 g, 2.28 mmol) を 20 ml のベンゼンに溶解し、3日間室温にて静置すると、反応溶液は緑色から褐色に徐々に変化し、薄黄色の結晶、トリストリルイソシアヌレートが析出した。析出した結晶は口別し (0.52 g)、口液は減圧濃縮した後アルミナクロマトによつて分離した。まず、ベンゼン-酢酸エチル (10:1) 混合溶媒で溶出させるとイソシアヌレート (0.15 g) が得られた。mp. 274-276°C 合計収量 0.67 g (45%)

分析値 C, 72.17% H 5.20% N 10.58%

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$  としての計算値 C 72.16% H 5.30% N 10.58%

ベンゼン-酢酸エチル (1:1) 溶出部から緑色結晶 II a が得られ、ベンゼン-ヘキサンから再結晶し、精製した。mp. 133-135°C  
収量 0.71 g (64%)

### 8.3.3 脱塩酸法による $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPH}_3)\text{C}\equiv\text{CCNHPh}$ の合成



$\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$  (15 mmol) のテトラヒドロフラン溶液中に、フェニルイソシアネート (1.5 g, 12.6 mmol) のエーテル (15 ml) 溶液を室温でゆつくりと滴下すると、溶液は褐色に変化し、黄色沈澱物が生成する。フェニルイソシアネートの滴下後、30 ml のエーテルを加え沈澱物を増量させる。この黄色沈澱物を口取し、希塩酸で加水分解するとプロピオール酸アニリドが得られる。プロピオール酸アニリドは単離精製することなく反応に用いた。すなわち、加水分解後、エーテルで抽出した有機部は、砒硝で乾燥したのち、いったん減圧下溶媒を留去する。このものを再びベンゼン (20 ml) に溶解させ、この溶液中に  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPH}_3)\text{Cl}$  (2.5 g, 5.93 mmol)、ジエチルアミン (2 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。反応溶液は赤紫色から緑色に変化する。沈下したジエチルアミン塩酸塩は口別し、口液を減圧下溶媒

を留去し残りをベンゼン-ヘキサンから再結晶すると2.05g(57%)のⅡaが生成した。

8.3.4  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{CPh}$ の熱分解反応,

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{CPh}$  (0.95g, 2mmol)をトルエン 30 ml中にて2時間煮沸すると, 反応溶液は緑色から暗緑色に変化した。反応溶液から溶媒を留去したのち, アルミナクロマトグラフィにより分離するとトリフェニルホスフィンがベンゼン-ヘキサン (1:1)溶出部から得られた。収量0.1g(20%)。また, ベンゼン溶出部から暗緑色結晶Ⅴaが得られた。ベンゼン-ヘキサンから再結晶するとmp 205°を示した。

収量0.07g(20%)

分析値 C 61.34% H 4.00%

$(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ としての

計算値 C 61.99% H 4.34%

NMR:  $\tau$  2.5~2.8 (multiplet, 10H, 芳香族プロトン)

$\tau$  4.83 (singlet, 20H Cp環プロトン)

Mass: M + 694

8.3.5  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (Ⅳb)の熱分解反応

Ⅳb(2.0g, 4mmol)をトルエン(30 ml)中にて2時間煮沸したのち, 8.3.5と同様に処理し, Ⅴbを得た。>200°(分解)収量0.22g(30%)

分析値 C 63.08% H 4.62% MW736

計算値 C 62.91% H 4.72% MW725

NMR  $\tau$  2.13 (doublet 4H)

$\tau$  2.84 (doublet 4H)

$\tau$  4.85 (singlet 20H)

$\tau$  7.61 (singlet 6H)

文 献

1. H. Ulrich, "Cycloaddition Reaction of HeteroCumulens",  
P. 135, Academic Press, New York (1967)
2. J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim, 76  
999(1957)
3. J. R. Johnson. M. C. McEwan. J. Amer. Chem. Soc.,  
48 469(1926)
4. A. G. Davies. R. J. Puddephatt. Tetrahedron Letters,  
2265(1967)
5. P. Hong, K. Sonogashira. N. Hagihara. Tetrahedron  
Letters, 1633(1970)
6. H. Yamazaki T. Nishido, Y. Matsumoto, S. Sumida, P. Hagihara  
J. Organometal, Chem, 6 86(1966)
7. 金子, 正井, 洪, 金, 菌頭, 萩原, 有機金属化合物討論会  
講演要旨集, P 196 大阪 (1969)
8. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules",  
P. 205, Methuen & Co Ltd, (1958)
9. Tilmey-Bassett, J. Chem. Soc. 577(1961)

謝

辞

この研究を行うにあたり，終始御親切な御指導を賜りました萩原信衛教授に心から感謝致します。

また，活発な討論で激励し，適切な御助言を頂きました園頭健吉助教授，理化学研究所山崎博史主任研究員，萩原研究室の皆様，元素分析及び分子量測定，IRスペクトル，NMRスペクトルの測定に労をとられた産業科学研究所の諸氏に御礼申し上げます。