

モレキュラーシーブを付加物として用いた(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコールの熱分解反応

(教育学部化学教室) 熊谷隆至
(教育学部化学教室) 崎本麻美

Thermal Decomposition of (8-Dicyclopentadienyl) diphenylmethyl Alcohol with Molecular Sieves as adducts

Takashi KUMAGAI and Asami SAKIMOTO

(平成19年6月8日受理)

欧文抄録

The thermal decomposition of (8-dicyclopentadienyl) diphenylmethyl alcohol in organic solvents with Molecular Sieves 3A, Molecular Sieves 3A with indicator, or Molecular Sieves 4A as adducts have been investigated. Using *o*-dichlorobenzene-Molecular Sieves 4A, yield of 6,6-diphenylfulvene was higher.

Key words: Dicyclopentadiene,

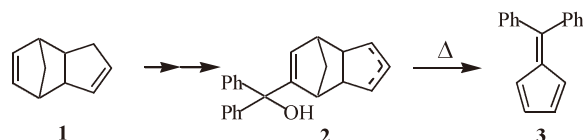
Thermal Decomposition, Fulvenes

キーワード: ジシクロペンタジエン, 熱分解, フルベン

1. はじめに

筆者らは、ジシクロペンタジエン(1)から誘導可能なジシクロペンタジエニルメチルアルコール誘導体の合成及びその熱分解反応について研究を続けている^{1,2)}。近年は特に出発物質として、ベンゾフェノンとジシクロペンタジエニルアニオンとの反応により得られる(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)(以下ベンゾフェノン誘導体)を用いて、その有機溶媒中での熱分解における反応性を中心に検討を行ってきた^{3,4,5)}。これはベンゾフェノン誘導体(2)を熱分解し、脱シクロペンタジエンと脱水を起こさせ、6,6-ジフェニルフルベン(3)を合成するというものである。高収率での変換が可能な方法を見いだすことができたならば、他のジシクロペンタジエン誘導体にも応用できると考えられ、合成化学的に有用なシクロペンタジエン誘導体の

合成も期待できる。



この熱分解反応の方法については、有機溶媒単独で行うより、適当な付加物を加えるとより効率よく反応が進むことを明らかにしてきた。今まで付加物としては、シリカゲル、アルミナ、フロリジル、無水硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウムおよび塩化カルシウムを用いて実験を行った。ここで比較的良い結果を出した付加物は、脱水性の認められるものであった。そこで、今回は、実験室では主に有機溶媒の乾燥に用いられているモレキュラーシーブについて検討することにした。モレキュラーシーブは、天然ゼオライトの特殊な吸着特性をもとに開発された結晶性の合成ゼオライトである。モレキュラーシーブの結晶格子には多数の空洞が存在し、十分に乾燥することでこの空洞に含まれている結晶水が脱離し、その表面からこの空洞につながっている均一な細孔を通り、分子が空洞の内壁に吸着される。溶媒乾燥の場合も、その細孔の大きさにより、いろいろなモレキュラーシーブが使い分けられている⁶⁾。本研究ではモレキュラーシーブ3A[和光純薬工業]、モレキュラーシーブ3A(水分指示薬付)[ナカライテスク]、モレキュラーシーブ4A[ナカライテスク]の3種類のモレキュラーシーブ

を用いることにした。モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)はインジケータとして若干の塩化コバルトを含んだモレキュラーシープであり、水分吸着度によって青色から茶色に変色する。使用したモレキュラーシープ3 Aとモレキュラーシープ4 Aの形状は、円柱状であり、直径は1~1.5mm、長さは3~7 mmのものが多く見られた。またモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)は直径2 mm程度の球状である。ここでは、これらを付加剤として用い、ベンゾフェノン誘導体(2)の熱分解反応を行ったので、その結果について報告する。

2. 結果及び考察

先に述べたように、熱分解に使用する出発物質としては、ベンゾフェノン誘導体(2)を用いている。この化合物の合成については、前報⁵⁾で述べたように、ジシクロペンタジエン(1)にカリウム-*t*-ブトキシドKO-*t*-Bu-*n*-ブチルリチウム-*n*-BuLi塩基錯体を作用させ、さらにベンゾフェノンを反応させることにより得られる。しかしカラムクロマトグラフィーでは分離不可能な原料のベンゾフェノンを含むことから、LiAlH₄でベンゾフェノンをアルコールに還元した後精製した。今回は前回合成したフラクションIIを用いて反応させた。その結果、目的とする白色結晶のベンゾフェノン誘導体(2)を得た。この化合物を出発物質として熱分解反応を行うことにした。

今回熱分解に使用した有機溶媒は、*o*-ジクロロベンゼン、デカリン、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)、キノリン、および*N,N*-ジメチルアニリンである。反応系に加える付加物であるモレキュラーシープの量は、まず100mgを加えて反応させ、加えないときと比較して極端に収率が下がっていないときには、さらに量を増やしてその反応性を検討することにした。また、反応温度はすべて180℃とし、反応時間は3時間とした。単離方法については、キノリンと*N,N*-ジメチルアニリンの場合は、反応終了後放冷し、次に2 mol/lの塩酸で溶媒を除去し、エーテル抽出を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。*o*-ジクロロベンゼン、デカリンおよびHMPAについては、ろ過しながら直接シリカゲルに吸着させ、カラムクロマトグラフィーで分離を行った。

2-1. 付加物としてモレキュラーシープ3 Aを用いた熱分解反応

2-1-1. *o*-ジクロロベンゼン中での反応

まず、モレキュラーシープ3 Aを付加物として用い、熱分解反応を行った。モレキュラーシープ3 Aは、市販の未使用品を350℃で3時間加熱し、その後デシケータ中で放冷したものを使用した。

ベンゾフェノン誘導体(2)100mgを窒素雰囲気下、*o*-ジクロロベンゼン2 mlに溶かし、モレキュラーシープ3 A 100mgを加え、180℃で3時間反応させた。空冷後、直接シリカゲルクロマトグラフィーに加えて精製を行ったところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は8%であった。また、回収されたベンゾフェノン誘導体(2)は38%であった。付加物を加えずに*o*-ジクロロベンゼン中で直接加熱した場合のジフェニルフルベン(3)の収率は11%であり⁴⁾、その収率に大きな変化は認められなかった。そこでモレキュラーシープ3 Aの量を、300mgに増やして同様の反応を行った。その結果、ベンゾフェノン誘導体(2)の収率は32%と向上した。そのため、さらにモレキュラーシープ3 Aを500mgに増やして反応させたが、収率は32%となり、300mg使用した時と同じ値となった。

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

2-1-2. デカリン中での反応

続いて溶媒をデカリンに変えて反応を行うことにした。*o*-ジクロロベンゼンの場合と同様に、モレキュラーシープ3 A 100mgを使用し、先に述べたものと同じ操作で実験を行った。その結果、ジフェニルフルベン(3)の収率は3%となり、モレキュラーシープ3 Aを加えないとき⁴⁾よりも少し収率が下がった。そこで、モレキュラーシープ3 Aの量を300mgにして反応させたところ、収率は21%となり、わずかではあるが収率が少し向上する結果となった。さらにモレキュラーシープ3 Aの量を500mgに増やして反応させたところ、その収率は52%と大きく向上した。しかしモレキュラーシープ3 Aを700mg使用して反応させたが、収率は37%となり、逆に

下がる事が明らかになった。このように、モレキュラーシープ3Aを全く加えずデカリンのみを用いて熱分解反応を行った場合には、ほとんどジフェニルフルベン(3)を確認できないが、モレキュラーシープ3Aを500mg用いると、収率は大きく増加することが明らかになった。

2-1-3. HMPA中での反応

次に溶媒をHMPAに変えて反応を行うことにした。モレキュラーシープ3A 100mgを加え、先に述べたものと同じ操作で実験をしたところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は33%となり、モレキュラーシープ3Aを加えない時⁵⁾よりは高くなった。そこでモレキュラーシープ3A 300mgを用いて、同様に熱分解反応をしたところ、収率は59%と大きく向上した。さらにモレキュラーシープ3A 500mg, 700mgを用いて熱分解反応を試みたが、この場合は、収率はそれぞれ33%, 45%と低下した。このように、モレキュラーシープ3Aを300mg加えた時に最も高い収率でジフェニルフルベン(3)を得ることができた。

2-1-4. キノリン中での反応

続いて、溶媒をキノリンに変え、モレキュラーシープ3Aを付加物として用い、先に述べたものと同様の操作方法で熱分解反応を行った。この溶媒では、モレキュラーシープの量を100mg, 300mg, 500mg, 700mgと変えて実験を行った。しかしながら、ジフェニルフルベン(3)の収率はそれぞれ48%, 55%, 61%, 48%と、大きな変化は認められなかった。モレキュラーシープ3Aを加えない時の収率は45%⁴⁾であることから、キノリン中での反応にはモレキュラーシープ3Aの効果はあまり認められないと考えられた。

2-1-5. N,N-ジメチルアニリン中での反応

次に、N,N-ジメチルアニリンを溶媒として、先に述べたものと同様の操作方法で熱分解反応を行った。モレキュラーシープの量を100mgで実験したところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は9%となり、モレキュラーシープを加えない時の収率8%³⁾とほとんど変化がなかった。次にモレキュラーシープの量を300mgと増やして実験を行

った。しかしその収率は17%と大きな変化は確認できなかった。これ以上モレキュラーシープを増量して実験をしても、収率の向上は認められないと判断した。

付加物としてモレキュラーシープ3Aを用いた熱分解反応の結果を表1にまとめた。

表1 付加物としてモレキュラーシープ3Aを用いた熱分解反応

有機溶媒	モレキュラーシープ3A(mg)	3の収率(%)	回収率(%)
o-ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	100	8	38
	300	32	22
	500	32	18
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	100	3	40
	300	21	29
	500	52	27
HMPA	— ⁵⁾	19	47
	100	33	43
	300	59	41
	500	33	38
キノリン	— ⁴⁾	45	45
	100	48	43
	300	55	32
	500	61	30
N,N-ジメチルアニリン	— ³⁾	8	30
	100	9	37
	300	17	39

モレキュラーシープ3Aを用いて熱分解反応を行った場合、使用する有機溶媒と収率にいくつかの傾向が見られた。

o-ジクロロベンゼンとデカリンについては、モレキュラーシープ3Aを加えず反応を行った場合の収率は、それぞれ11%と8%であり、共に非常に低い値であった。モレキュラーシープ3Aを100mg加えて反応を行った場合では、ほとんど収率は変わらなかったが、さらにモレキュラーシープ3Aを増量すると収率が大きく増加したという点で共通していた。HMPAはモレキュラーシープ3Aを加えることにより、収率の向上が認められたが、500mgを超えると収率は逆に減少した。キノリンはモレ

キュラーシープ3 Aを加えずに単独で熱分解反応を行った場合でも、比較的高い収率でジフェニルフルベン(3)を得ることができ、モレキュラーシープ3 Aを加えることの有用性は必ずしも確認できなかった。*N,N*-ジメチルアニリンについては、モレキュラーシープを加えて反応を行っても、その他の有機溶媒のように収率が高くなるということとはなかった。

2-2. 付加物としてモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)を用いた熱分解反応

2-2-1. *o*-ジクロロベンゼン中での反応

さらに、付加物としてモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)を用いて実験を試みることにした。モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)は、市販の未使用品を350℃で3時間加熱し、十分乾燥してから使用した。

ベンゾフェノン誘導体(2)100mgに窒素雰囲気下、*o*-ジクロロベンゼン2 mlとモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)100mgを加え、180℃で3時間攪拌した。反応終了後、反応生成物を後処理することなく直接シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は27%であった。収率の向上が認められたので、モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)を300mgに増量して実験を行った。その結果、収率は48%と少し高くなった。さらに500mgについても実験を行ったが、収率は40%と期待した結果は得られなかった。

2-2-2. デカリン中での反応

次に溶媒をデカリンに変えて同様の実験を行った。モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)100mgを用いて反応させ、反応生成物を直接シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は28%であった。そこでさらにモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)を300mg, 500mgと増量して反応を行った。その結果、収率はそれぞれ46%, 44%となり、多少収率は向上したが、大きな変化は認められなかった。

2-2-3. HMPA中での反応

続いて溶媒をHMPAに変えて同様の実験を行った。モ

レキュラーシープ3 A(水分指示薬付)100mgを用いて反応させ、反応生成物を直接シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は33%であった。また、回収率は26%であった。モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)を加えないときに比較すると収率が向上したことから、モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)の量を300mgにして実験を行った。しかし、ジフェニルフルベン(3)の収率は33%であり、回収率は35%であった。収率に変化がなかったことから、これ以上の実験は行わなかった。

2-2-4. キノリン中での反応

次に溶媒をキノリンに変え、付加物としてモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)100mgを加え、先に述べたものと同じ操作で実験を行った。ジフェニルフルベン(3)の収率は50%となり、加えないときに比べても、ほとんど変化は認められなかった。モレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)300mgを用いて同様に反応を行ったが、収率はそれぞれ47%とほぼ同じであり、またその収率は誤差範囲以内とも考えられることから、付加物としてのモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)が効果的に働いたとはいえないと思われる。

2-2-5. *N,N*-ジメチルアニリン中での反応

続いて*N,N*-ジメチルアニリン中でモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)100mgを加え、180℃で反応させた。ジフェニルフルベン(3)の収率は20%となり、若干ではあるが収率の向上は認められた。さらにモレキュラーシープ3 A(水分指示薬付)300mgについても実験を行ったが、収率は17%と低いものであった。

ここで、付加物としてモレキュラーシープ3A(水分指示薬付)を用いた熱分解反応の結果を表2にまとめた。

表2 付加物としてモレキュラーシープ3A(水分指示薬付)を用いた熱分解反応

有機溶媒	モレキュラーシープ (水分指示薬付) 3A(mg)	3の収率 (%)	回収率 (%)
o-ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	100	27	23
	300	48	15
	500	40	18
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	100	28	23
	300	46	23
	500	44	22
HMPA	— ⁵⁾	19	47
	100	33	26
	300	33	35
キノリン	— ⁴⁾	45	45
	100	50	33
	300	47	33
N,N-ジメチルアニリン	— ³⁾	8	30
	100	20	37
	300	17	47

この場合も有機溶媒によってジフェニルフルベン(3)の収率にいくつかの傾向が見られた。o-ジクロロベンゼン、デカリンおよびHMPAについては、付加物としてのモレキュラーシープ3A(水分指示薬付)を加えた場合に、その効果が大きく認められた。特にo-ジクロロベンゼンとデカリンについては、モレキュラーシープ3A(水分指示薬付)を300mg加えた場合にその収率は50%近くまで上昇した。しかし、それ以上加えても収率に大きな変化は見られなかった。キノリンの場合は、付加物としてのモレキュラーシープ3A(水分指示薬付)の効果は確認できなかったが、その収率は50%前後と比較的高いものであった。N,N-ジメチルアニリンについては、収率の上昇はわずかであった。

2-3. 付加物としてモレキュラーシープ4Aを用いた熱分解反応

2-3-1. o-ジクロロベンゼン中での反応

次に、付加物としてモレキュラーシープ4Aを用いて実験を試みることにした。モレキュラーシープ4Aは、市販の未使用品を350℃で3時間加熱し、その後デシケ

ーター中で放冷したものを使用した。

ベンゾフェノン誘導体(2)100mgをo-ジクロロベンゼン2mlに溶かし、モレキュラーシープ4A100mgを加え、窒素雰囲気下、180℃で3時間反応させた。反応終了後、そのままカラムクロマトグラフィーで精製した。ジフェニルフルベン(3)の収率は40%であり、回収されたベンゾフェノン誘導体(2)は27%であった。モレキュラーシープ4Aを加えない時より収率が向上したため、さらにモレキュラーシープ4Aを300mg加えて反応させた。収率は62%とさらに高いものとなった。そこでモレキュラーシープ4A500mgについても実験を行った。しかし、収率は52%と大きく変化することはなかった。

2-3-2. デカリン中での反応

続いて溶媒をデカリンに変えて同様の実験を行った。モレキュラーシープ4A100mgを加え熱分解反応を行った。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は48%であり、この場合も収率は大きく向上した。300mgについても実験を行ったが、収率は52%と若干上がったが、誤差範囲と考えられた。これ以上モレキュラーシープ4Aを増量しても、収率に大きな変化は認められないと思われる。

2-3-3. HMPA中での反応

次に溶媒をHMPAに変えて同様の実験を行った。モレキュラーシープ4A100mgを加え180℃で3時間反応させた。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、ジフェニルフルベン(3)を単離したところ、収率は33%であった。また、回収率は36%であった。収率の向上が認められたため、モレキュラーシープ4A300mgについても実験を行った。しかし収率は33%と変化は認められなかった。

2-3-4. キノリン中での反応

続いて溶媒をキノリンに変え、付加物としてモレキュラーシープ4A100mgを加え、先に述べたものと同じ操作で実験した。ジフェニルフルベン(3)の収率は60%となり、加えないときに比べると若干の収率の向上が確認された。そこでモレキュラーシープ4A300mgを用いて

同様に反応を行った。しかし、収率は54%と少し下がる程度であり、これ以上モレキュラーシープ4Aを増やしても収率の向上は期待できないと判断した。

2-3-5. *N,N*-ジメチルアニリン中での反応

最後に溶媒を*N,N*-ジメチルアニリンに変え、モレキュラーシープ4A 100mgを加え、180℃で反応させた。常法処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したところ、ジフェニルフルベン(3)の収率は14%とわずかに上昇するだけであった。なお回収率は42%であった。モレキュラーシープ4A 300mgについても実験を行ったが、収率は10%とモレキュラーシープ4Aを加えない時と大差はなかった。

ここで、付加物としてモレキュラーシープ4Aを用いた熱分解反応の結果を表3にまとめた。

表3 付加物としてモレキュラーシープ4Aを用いた熱分解反応

有機溶媒	モレキュラーシープ4A(mg)	3の収率(%)	回収率(%)
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	— ⁴⁾	11	34
	100	40	27
	300	62	19
	500	52	19
デカリン	— ⁴⁾	8	34
	100	48	29
	300	52	22
HMPA	— ⁵⁾	19	47
	100	33	36
	300	33	33
キノリン	— ⁴⁾	45	45
	100	60	31
	300	54	31
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン	— ³⁾	8	30
	100	14	42
	300	10	49

モレキュラーシープ4Aを用いた場合のジフェニルフルベン(3)の収率を考察すると、*o*-ジクロロベンゼン、デカリンおよびHMPAについては、モレキュラーシープ4Aを加えることにより、収率の向上が確認された。特に*o*-ジクロロベンゼンの場合、モレキュラーシープ4Aを300mg加えた場合に62%と高収率であった。しかし、さらに増量してもその効果は認められなかった。キノリ

ンと*N,N*-ジメチルアニリンについては、モレキュラーシープを加えても、その収率に大きな変化はみられなかった。

2-4. まとめ

本研究では5種類の有機溶媒と3種類のモレキュラーシープを用いて熱分解反応を行ったが、その組み合わせによる収率の違いが今回も明らかになった。全般的には、モレキュラーシープを300mgまたは500mg使用した時に、良い収率が得られている。また、*o*-ジクロロベンゼン、デカリンおよびHMPAでは、モレキュラーシープを加えることにより収率が大きく向上することが確認できた。特に*o*-ジクロロベンゼン—モレキュラーシープ4Aの組み合わせでは62%と、今回の実験の中の最高収率であった。キノリン中では、モレキュラーシープの有効性は認められなかった。*N,N*-ジメチルアニリン中の反応では、収率の若干の向上はあるものの、その効果はあまりないと考えられる。また、モレキュラーシープ3Aとモレキュラーシープ3A(水分指示薬付)では、有機溶媒により収率の差はあるものの、モレキュラーシープ3A(水分指示薬付)を使用した時のほうが収率の高い事が多かった。これは、モレキュラーシープ3A(水分指示薬付)に含まれるコバルト塩の影響よりも、形状のほうが影響したのかもしれない。

今後は、さらなる有機溶媒や付加物の検討を行ってきたい。

3. 実験の部

熱分解に用いた有機溶媒は市販品をそのまま使用した：*o*-ジクロロベンゼン(和光純薬工業、特級)、デカリン(和光純薬工業、特級)、HMPA(和光純薬工業、化学用)、キノリン(和光純薬工業、特級)、*N,N*-ジメチルアニリン(ナカライテスク、化学用)。カラムクロマトグラフィーに用いたヘキサンは五酸化リンから、酢酸エチルはそのまま蒸留して使用した。カラムクロマトグラフィーに使用したシリカゲルはシリカゲル60(Merck, 70-230メッシュ)を、またTLCはTLCアルミシートシリカゲル60F₂₅₄(Merck)を5×1cmに切断後使用した。

IRスペクトルの測定は日立215型赤外分光光度計を使用し、NMRスペクトルは日本電子JNM-MY60型核磁気

共鳴装置を用いて測定した。

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

(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)の精製

塩化カルシウム管を取り付けたナス型フラスコに、参考文献5)で得た(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)を含むフラクションII(18.185g)とエーテル100mlを入れ、氷水浴で冷却し、10分以上攪拌した。LiAlH₄を0.5g(13.18mmol)加え、氷水浴で30分間攪拌させたが、TLC上でベンゾフェノンを確認したことから、室温でさらに1時間攪拌した。水20mlと2mol/lの塩酸20mlを加え、その後エーテル抽出を行った。エーテル層は水、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、乾燥した。濃縮後残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:120g, 展開溶媒:*n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン:酢酸エチル(30:1))で分離し、白色結晶12.79gを得た。

この生成物をNMRで測定したところ、ベンゾフェノンが除去された、目的とする(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)であることを確認した。

物理データは参考文献2)を参照されたい。

6,6-ジフェニルフルベン(3)

有機溶媒中での熱分解反応の例として*o*-ジクロロベンゼン-モレキュラーシープ4Aとキノリン-モレキュラーシープ3Aの反応例を示す。

○*o*-ジクロロベンゼン-モレキュラーシープ4A

(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)100mgを10mlなす型フラスコにはかり取り、減圧乾燥を行った。*o*-ジクロロベンゼン2mlで溶かし、モレキュラーシープ4A 300mgを加え、窒素の入った風船を取り付けた三方コックを付した連結管(30cm)を取り付けた。あらかじめ180℃に熱してあるオイルバスにつけ、3時間攪拌した後、空冷した。脱脂綿を軽く詰めたロートをカラムクロマト管の上部に置き、反応粗生成物を直接シリカゲルに吸着させた。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル10g, 溶離液:*n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン-酢酸エチル(30:1))で分離したところ、45mgの赤色結晶6,6-ジフェニルフルベン(3)を単離した。収率62%。なお回収率は19%であった。

○キノリン-モレキュラーシープ3A

(8-ジシクロペンタジエニル)ジフェニルメチルアルコール(2)100mgを10mlなす型フラスコにはかり取り、減圧乾燥を行った。キノリン2mlで溶かし、モレキュラーシープ3A 100mgを加え、窒素の入った風船を取り付けた三方コックを付した連結管(30cm)を取り付けた。あらかじめ180℃に熱してあるオイルバスにつけ、3時間攪拌した後、空冷した。脱脂綿を軽く詰めたロートを2mol/l塩酸15mlの入った分液漏斗の上部に置き、エーテル20mlで溶かした反応粗生成物を入れ、分離した。エーテル層は水、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、乾燥した。濃縮後残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:10g, 展開溶媒:*n*-ヘキサン→*n*-ヘキサン:酢酸エチル(30:1))で分離したところ、35mgの赤色結晶6,6-ジフェニルフルベン(3)を単離した。収率48%。なお回収率は43%であった。

参考文献

- 1) T. Kumagai, M. Aga, K. Okada, and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1428(1991).
- 2) T. Kumagai, M. Ohno, K. Mitani, K. Yamamoto, and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 301(1995).
- 3) 熊谷隆至, 愛媛大学教育学部紀要, 第51巻, 第1号, p.175(2004).
- 4) 熊谷隆至, 菊池由未香, 愛媛大学教育学部紀要, 第52巻, 第1号, p.235(2005).
- 5) 熊谷隆至, 山本千春, 愛媛大学教育学部紀要, 第53巻, 第1号, p.123(2006).
- 6) 日本化学会編, “新実験化学講座 基本操作 [I]”, 丸善(1975) p.435.