

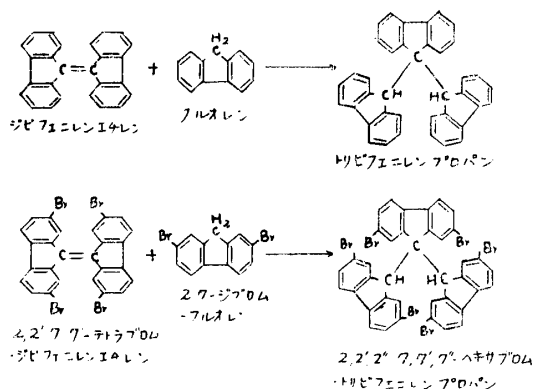
1, 1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレンと1-クロルフルオレンとの Michael 縮合について

フルオレン誘導体の研究(第11報)

梶返昭二, 土田弘利, 鈴木一夫

さきにトリビフェニレンプロパンおよびその臭素置換体を合成し, それらの熱変化によって生成する異性体又は種々の熱分解生成物等について研究を行った。

すなわち Michael 縮合反応においてジビフェニレンエチレンとフルオレンからはトリビフェニレンプロパン¹⁾を, 又ジビフェニレンエチレンと2-, 3-, 4-ブromおよび 2,7-ジブromフルオレンからは相当するブromトリビフェニレンプロパン類を合成した。同様に 2,2'-; 3,3'-; 4,4'-ジブromおよび 2,2', 7,7'-テトラブrom-ジビフェニレンエチレン類と 2-,3-,4-ブromおよび 2,7-ジブromフルオレン類からも夫々相当するブromトリビフェニレンプロパン類²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾を合成した。



第 1 図

これら Michael 反応においてはジビフェニレンエチレンとフルオレンからトリビフェニレンプロパンの生成する反応が最も遅い。ところが一般にハロゲン原子が導入されると反応性は増大する。たとえば2,2', 7,7'-テトラブrom-ジビフェニレンエチレンと 2,7-ジブromフルオレンから 2,2',2'',7,7',7''-ヘキサブrom-トリビフェニレンプロパンが生成される場合, 反応時間はトリビフェニレンプロパンの場合の $\frac{1}{3}$ である。

今回フルオランセンから出発してフルオレン-1-カルボン酸を合成し, これからさらに図2に示すように1-アミノフルオレン(3), 1-クロルフルオレン(4)に誘導し, ついで図3の如く1-クロルフルオレノール⁵⁾, 1-クロルフルオレン⁶⁾, 1-クロル-9-ブromフルオレン⁷⁾, 1-クロルフルオレン-9, 9-ジクロリド⁸⁾等の新物質を得たほか, 位置障害の最も大きいと考えられる1, 1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン⁹⁾および1, 1'-ジクロル-ジビフェニレンエタン¹⁰⁾の新化合物を合成した。

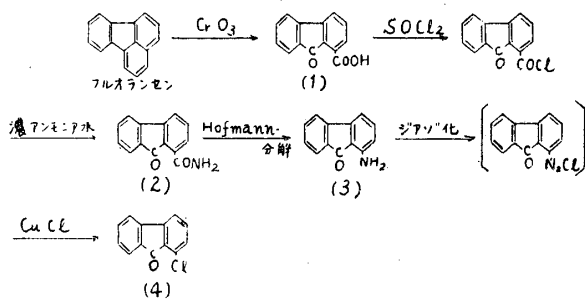
そこで(9)と(6), (9)とフルオレン, ジビフェニレンエチレンと(6)とを NaOC_2H_5 -アルコールの縮合剤によって夫々 Michael 反応を試みたところ, 予期した如くクロルトリビフェニレンプロパン類は得られなかったが, (9)と(6)との場合には(9)の還元生成物である(10)を分離した。

すなわちフルオレンの9位は活性メチレンであって塩基によっては炭素陰イオンが生成される。ところが核にハロゲン原子が導入されればさらに I-効果による影響があらわれると考えられる。一方ジビフェニレンエチレンの二重結合は α , β -不飽和カルボニル化合物の不飽和結合と同様に極性の高い物質であり, これに塩素が導入された1, 1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレンにおいてはさらに高い極性を示し反応性は増大するものと考えられるが, フルオレン核の9位で相互に結合し合った化合物においては1位は位置障害の最も影響の大きな位置であ

るため所期の縮合は起らなかったと考えられる。

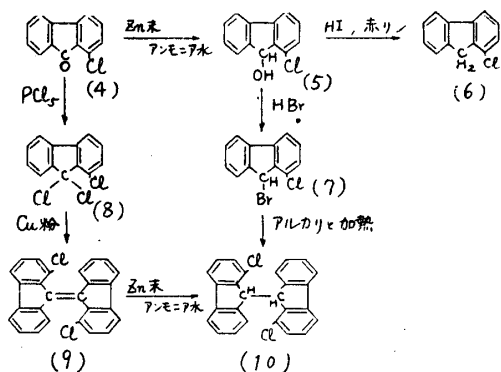
1) 1-クロルフルオレン(4)の合成

フルオランセン(イーストマンコダック社製)を無水クロム酸で酸化してフルオレン-1-カルボン酸⁶⁾(1)とした。ついで E. H. Huntress ら⁷⁾の方法を踏襲して図2に示す如く(1)より数段階を経て1-クロルフルオレン(4)を合成した。すなわち、(1)に塩化チオニルを反応させて酸クロリドとし濃アンモニア水でフルオレン-1-カルボン酸アミド⁷⁾⁸⁾(2)とした。これを次亜ハロゲン酸塩水溶液とアルカリによって Hofmann 分解を行い1-アミノフルオレン⁷⁾⁸⁾⁹⁾(3)を得た。さらに(3)の塩酸塩をジアゾ化し Sandmeyer 反応を行って1-クロルフルオレン⁷⁾⁹⁾(4)の黄色針状晶を得た。



第 2 図

ン-9, 9-ジクロリド(8)となし、無水キシレン中銅粉により脱塩素化して黒紫色光沢ある暗赤色菱状晶の1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン(9)を合成した。(9)はベンゼン溶媒中亜鉛末とアンモニアで還元すると無色プリズム状晶の1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエタン(10)となる。なお R. C. Fuson ら¹⁰⁾や著者ら⁴⁾⁵⁾の方法に従い、(7)のアセトン溶液にアルカリを作用させて(9)を得ようとしたところ、溶液の赤く着色することから(9)の生成が予測されるが、この状態ではただちに变化するため(9)をとり出し得なかったが、興味ある結果としてこの溶液を加熱させることにより(10)が得られた。これは中間体として一たん生成した(9)がアセトン中アルカリによってさらに還元され(10)となったものと考えられ、実際に(9)のアセトン溶液にアルカリを加え加熱して(10)を得た。



第 3 図

なおジビフェニレンエチレンと(6)とを同様にして反応させたが1'-クロル-トリビフェニレンプロパンは得られず、目下構造不明のオレンジ色羽毛状晶を分離した。又(9)とフルオレンとは

2) 1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン(9)の合成

アルコール溶媒中(4)を亜鉛末とアンモニア水で還元し1-クロルフルオレン(5)を得た。(5)をさらに赤リンとヨウ化水素酸によって還元すれば1-クロルフルオレン(6)となる。又(5)に臭化水素酸を作用させると1-クロル-9-プロムフルオレン(7)が得られる。

一方(4)を五塩化リンで1-クロルフルオレン

3) ナトリウムエチラートの存在下における1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン(9)と1-クロルフルオレン(6)との反応

常法に従い封管中1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン(9)と1-クロルフルオレン(6)をアルコール中ナトリウムエチラートを縮合剤として Michael 反応を行ったところ1,1',1''-トリクロル-トリビフェニレンプロパンは得られず、(9)の還元生成物である1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエタン(10)を得た。

反応しなかった。

実 験 の 部

フルオレノン-1-カルボン酸 (1)

フルオランセン 20g を酢酸 400cc にとかし、これに無水クロム酸 70g 酢酸 40cc および水 60cc の溶液を注意しながら徐々に滴下する。滴下した後5時間ゆるやかに加熱を続ける。放冷後析出した結晶は殆んど純粋なフルオレノン-1-カルボン酸(1)でトウ色針状晶を呈する。mp 191—3°C, 7g, これをこしわけ、口液を多量の水中にかけて生成した黄トウ色沈澱を水洗後カセイソーダ溶液にとかし希硫酸で再沈させてさらに(1)を得た。4g。合計 11g (50%)

フルオレノン-1-カルボン酸アミド (2)

(1)の 10g を塩化チオニル 20cc とおだやかに加熱する。30分後過剰の塩化チオニルを完全に減圧留去して得られた黄カッ色の酸クロリドを粉末にし、濃アンモニア水を加える。一昼夜放置してこしわけ、水洗後アルコールから再結晶して黄カッ色針状晶を得た。mp 225—7°C, 8.5g (85%)

1-アミノフルオレノン (3)

カセイカリ 30g を水 250cc にとかした溶液を 0~3°C に保ち、かきまぜながらこれに臭素 14g と水 150cc の溶液を徐々に加えて次亜臭素酸カリウムのアルカリ溶液を作る。つぎにこの冷溶液をかきまぜながら粉末の酸アミド 20g をメチルアルコール 20cc と水 10cc との溶液で泥状としたものを徐々に加える。この際発泡が著しい。40分 0~3°C に保った後次第に温度を上げ 60°C まであたためる。この場合黄カッ色のゲル状物質が一樣に生成する。ついでカセイカリ 45g を水 45cc にとかした溶液を加え 100°C に加熱する。1時間後放冷して固化した粗製物を 6N 塩酸と加熱して1-アミノフルオレノン(3)を塩酸塩 (黄色針状晶 mp115—8°C) として抽出し、濃アンモニア水で再沈させた。黄色針状晶 mp 113—6°C, 9.6g (55%)

1-クロルフルオレノン (4)

(3)の 8g に濃塩酸 30cc および水 150cc を加えて塩酸塩とし 5~10°C で亜硝酸ナトリウム 4g を水 50cc にとかした溶液を加えてジアゾ化する。この温度に1時間保ったのち少量の尿素を加えてこしわけ。つぎに塩化第一銅 6g を 6N 塩酸 200cc にとかした溶液を加熱沸騰させておき、これにジアゾ溶液を徐々に加える。さらに1時間加熱後放冷してこしわけ、カセイソーダと熱して得られた黄カッ色の不溶残渣を酢酸およびリグロインから抽出して1-クロルフルオレノンの粗結晶を得た。アルコールから再結晶して mp 136—7°C, 黄色針状晶 3.5g (40%)

1-クロルフルオレノール (5)

(4)の 8g をアルコール 250cc にとかし、亜鉛末 25g および濃アンモニア水 25cc を加え加熱還元した。2時間後熱しこしわけ、口液を濃縮して得られた結晶を希アルコールから再結晶した。白色羽毛状晶 mp 134—5°C, 6g (74%)

分析値 C 72.39% H 4.32%

Cl 16.36%

C₁₃H₉OCl としての計算値 C 72.06% H 4.19%

Cl 16.37%

1-クロルフルオレン (6)

(5)の 4g を酢酸 50cc にとかしヨウ化水素酸 (d 1.7) 6cc および赤リン 2g を加えて加熱す

る。10時間後水中にあげ、生成した沈澱をアルコールと加熱し赤リンをこしわけ無色リン片状晶の(6)を得た。mp 69—70°C, 2.5g (67%)

分析値 C 77.79% H 4.78%
Cl 17.96%

$C_{13}H_9Cl$ としての計算値 C 77.81% H 4.52%
Cl 17.67%

1-クロル-9-ブromフルオレン (7)

(5)の1gを酢酸20ccにとかし臭化水素酸(47%)2ccを加えて加熱する。液は茶カッ色に着色してくる。2時間後熱時こしわけ口液を水中にあげる。生成した淡カッ色沈澱を水洗後アセトン、ついでアルコールから再結晶した。無色針状晶 mp 121—2°C, 0.6g (47%)

分析値 C 56.13% H 2.75%
ハロゲン 41.55%

$C_{13}H_8BrCl$ としての計算値 C 55.85% H 2.88%
ハロゲン 41.27%

1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン (9)

(4)の4.5gと五塩化リン20gとをよく混合し、これをあらかじめ160°Cに加熱した油浴中に入れ、しだいに180°Cまで温度を上げる。20分この温度に保ったのち放冷し氷水中に徐々にあげる。得られたカッ色油状物質は間もなく固化する。よく砕いて水洗乾燥後無水ベンゼンから再結晶して1-クロルフルオレン-9,9-ジクロリド(8)を得た。無色小プリズム状晶, mp 137—9°C 4.5g (80%)

分析値 Cl 39.24%

$C_{13}H_7Cl_3$ としての計算値 Cl 39.46%

つぎに(8)の3.5gと銅粉8gとを80ccの無水キシレン中17時間加熱して脱塩素化した。熱時銅粉をこしわけ、口液を濃縮して得られた結晶をベンゼンついでアセトンから再結晶して黒紫色光沢を有する暗赤色菱状晶の(9)を得た。mp. 252—4°C, 1.8g (70%)

分析値 C 78.64% H 3.80%
Cl 17.62%

$C_{26}H_{14}Cl_2$ としての計算値 C 78.60% H 3.55%
Cl 17.85%

1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエタン (10)

(9)の0.4gを亜鉛末2gベンゼン20cc濃アンモニア水4ccと1時間加熱して還元を行った。生成物をアセトンから再結晶して無色プリズム状晶の(10)を得た。mp 216—7°C, 0.2g (50%)

分析値 C 78.02% H 4.26%
Cl 17.73%

$C_{26}H_{16}Cl_2$ としての計算値 C 78.20% H 4.04%
Cl 17.76%

アセトン溶媒中における1-クロル-9-ブromフルオレン(7)とアルカリとの反応

(7)の0.6gをアセトン15ccにとかした冷溶液に、カセイカリ1.1gとメチルアルコール8ccの冷溶液を一度に加えれば液はただちに紫色に着色しつぎに暗赤色へと変色する。この混合溶液を加熱すればカッ色沈澱が生成し、しだいに液の色は暗赤色より赤カッ色を経て暗カッ色と

なる。5時間後放冷し水を加えて生成した沈澱をアルコールで洗いアセトンから再結晶して無色プリズム状晶を得た。mp 215—7°C, 0.2g (47%) このものは (10) mp 216—7°C と混融して mp 215—7°C で一致した。

アセトン溶媒中における 1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン (9) とアルカリとの反応

(9) の 0.6g とアセトン 20cc との混合物にメタノール性カリ溶液 (メチルアルコール 5cc, カセイカリ 0.7g) を加えて加熱すれば間もなく溶液の赤色は暗カッ色となる。4時間後反応物を水中にあげ生成した茶カッ色沈澱を水洗しメチルアルコールで洗った後少量のアセトンから再結晶して mp 214—7°C の無色プリズム状晶を得た。これは (10) mp 216—7°C と混融一致した。0.12g (20%)

1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン (9) と 1-クロルフルオレン (6) との反応について

封管中, 無水アルコール 10cc 金属ナトリウム 0.1g でナトリウムエチラートのアルコール溶液を作りこれに(9)の 0.5g および(6)の 0.5g を加えて 90~95°C の温浴中40時間加熱反応させた。生成した黄カッ色物質を水ついでアルコールで洗いアセトンから再結晶して無色プリズム状晶 mp 215—7°C を得た。0.1g。これは (10) mp 216—7°C と混融一致した。

ジビフェニレンエチレンと 1-クロルフルオレン(6), および 1,1'-ジクロル-ジビフェニレンエチレン (9) とフルオレンとの反応について

封管中, 金属ナトリウム 0.03g と無水アルコール 4cc とから生成したナトリウムエチラートの存在のもとジビフェニレンエチレン 0.2g と(6)の 0.2g とを 90—5°C で15時間反応させた。生成物質を水で洗った後アルコールから再結晶してオレンジ色羽毛状晶を得た。mp 230—5°C, 0.05g, このものはハロゲン試験陰性。

又同じ操作で封管中(9)とフルオレンとを50時間加熱したが, 両者を回収するにとどまった。終りに元素分析をして戴いた京大薬学科元素分析センターおよび九大理学部中央元素分析所の方々に感謝します。

文 献

- 1) 鈴木, 日化 **70** 189 (1949)
- 2) 鈴木, 日化 **72** 825 (1951)
- 3) 鈴木, 日化 **75** 711 (1954)
- 4) 鈴木, 梶返, 佐野, 有合化 **16** 82 (1958)
- 5) 鈴木, 梶返, 加藤, 有合化 **16** 304 (1958)
- 6) L. F. Fieser, A. M. Seligman, J. Am. Chem. Soc. **57** 2175 (1935)
- 7) E. H. Huntress, K. Pfister, K. H. T. Pfister, J. Am. Chem. Soc. **64** 2845 (1942)
- 8) C. F. Koelsch, A. F. Steinhauer, J. Org. Chem. **18** 1516 (1953)
- 9) N. Kharasch, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc. **73** 3240 (1951)
- 10) R. C. Fuson, H. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. **70** 895 (1948)