

# フルオレン誘導体の回転異性 第18報<sup>1)</sup>

## 9-アリアル-1-t-ブチルフルオレン誘導体の配座平衡

西田 晶子\*・住田 剛\*\*・釘崎 龍二\*\*\*  
藤崎 静男\*・梶返 昭二\*

### Rotational Isomerism in Fluorene Derivatives XVIII Conformational Equilibria of 9-Aryl-1-t-butylfluorene Derivatives

Akiko NISHIDA, Tsuyoshi SUMIDA, Ryuji KUGISAKI,  
Shizuo FUJISAKI and Shoji KAJIGAESHI

#### Abstract

Several 9-aryl-1-t-butyl-9-fluorene derivatives (aryl: 2'-methylphenyl-**[4]**, 3'-methylphenyl-**[5]**, 4'-methylphenyl-**[6]**, and 2'-methyl-1'-naphthyl-**[7]**) were prepared from 1-t-butylfluorenone (**[3]**) and corresponding aryllithium. The reactions of these 9-fluorene derivatives with HI in acetic acid gave corresponding 9-fluorenone derivatives (**[8]**, **[9]**, **[10]**, and **[11]**), respectively. The conformational equilibria of these compounds (**[4]**, **[11]**) between anti- and syn-conformers were investigated on their <sup>1</sup>H NMR spectra.

Particularly, in compounds **[5]** and 1-t-butyl-9-(3'-methylphenyl) fluorene (**[9]**), their <sup>1</sup>H NMR spectra at low temperature showed equal amounts of the two conformers, and the free energy values of activation for the exchange between the two conformers were obtained (**[5]**:  $\Delta G^\ddagger = 12.4$  kcal/mol,  $T_c = -20^\circ\text{C}$ , **[9]**:  $\Delta G^\ddagger = 10.9$  kcal/mol,  $T_c = -50^\circ\text{C}$ ).

#### 1. 緒 言

9-アリアルフルオレン誘導体のC(9)-アリアル単結合の回転障壁はかなり高いことが知られている<sup>2)3)</sup>。とくに、フルオレン核1-位や1,8-位に置換基を導入した9-アリアルフルオレン誘導体では、その単結合の回転障壁はさらに高められることが期待される。そこで著者らは、種々の9-アリアル-1-t-ブチルフルオレン誘導体<sup>4)9-ア</sup>

リアル-1,8-ジメチルフルオレン誘導体<sup>5)</sup>を合成し、それらのC(9)-アリアル単結合の束縛回転を検討したところ、予期した通りの結果を得た。このたびさらに、C(9)-アリアル単結合の回転に著しく障害をおよぼすと考えられるt-ブチル基をフルオレン核1-位に導入した種々の9-アリアル-1-t-ブチルフルオレン誘導体を合成し、それらの配座平衡を<sup>1</sup>H NMRスペクトルから検討したので結果を報告する。

#### 2. 結果と考察

##### 2.1 1-t-ブチルフルオレン **[3]** の合成

まずアントラニル酸を出発原料として、Olah らの方

\* 工業化学科

\*\* 工業化学科 (現大王製紙株式会社)

\*\*\* 工業化学科 (現サン・アロー化学株式会社)

法<sup>6)</sup>により2-フルオロ-*t*-ブチルベンゼン〔1〕を合成した。つぎにこの〔1〕に大過剰のフェニルリチウムを作用させて、脱フッ化水素によるベンザイン発生とそれへのフェニルリチウムの付加をおこない、ついで二酸化炭素を作用させて2-フェニル-6-*t*-ブチル安息香酸〔2〕とした。さらに〔2〕を塩化チオニルと加熱還流し、脱塩化水素閉環して目的の〔3〕を得た (Fig. 1)。〔3〕は新規化合物で mp66-67°C の黄色針状晶である。

## 2.2 9-アリアル-1-*t*-ブチルフルオレン誘導体の合成

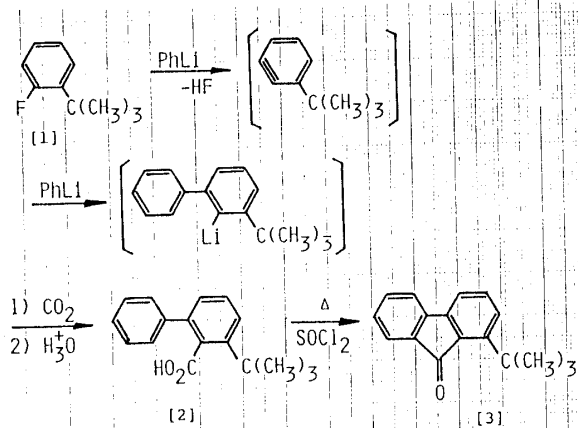
無水エーテルを溶媒として、種々の息化アリアルに金属リチウムを作用させてアリアルリチウムを調製した。息化アリアルとしては、*o*-ブromotoluen, *m*-ブromotoluen, *p*-ブromotoluen, および1-ブromo-2-メチルナフタンを選んだ。つぎにこれらに〔3〕を作用させて、それぞれ1-*t*-ブチル-9-(2'-メチルフェニル)-9-フルオレノール〔4〕, 1-*t*-ブチル-9-(3'-メチルフェニル)-9-フルオレノール〔5〕, 1-*t*-ブチル-9-(4'-メチルフェニル)-9-フルオレノール〔6〕および1-*t*-ブチル-9-(2'-メチル-1'-ナフチル)-9-フルオレノール〔7〕とした。ついでこれらの9-フルオレノール誘導体を酢酸中ヨウ化水素酸で還元して、それぞれ1-*t*-ブチル-9-(2'-メチルフェニル)フルオレン〔8〕, 1-*t*-ブチル-9-(3'-メチルフェニル)フルオレン〔9〕, 1-*t*-ブチル-9-(4'-メチルフェニル)フルオレン〔10〕および1-*t*-ブチル-9-(2'-メチル-1'-ナフチル)フルオレン〔11〕とした (Fig. 2)。得られたこれらの化合物〔4〕~〔11〕の<sup>1</sup>HNMR スペクトルデータを Table 1 に示す。

## 2.3 9-アリアル-1-*t*-ブチルフルオレン誘導体の配座平衡

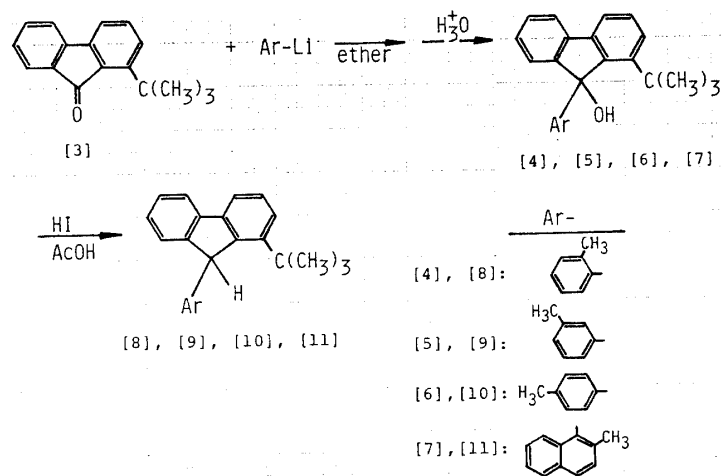
Table 1 に示すように、室温における<sup>1</sup>HNMR スペクトルで、化合物〔7〕,〔8〕および〔11〕においては、anti 体と syn 体の両配座異性体<sup>7)</sup>のシグナルがそれぞれ観測された。9-Ar-CH<sub>3</sub>のシグナル強度比から、これら化合物の配座平衡定数 K (anti/syn) は〔7〕:10/1,〔8〕:1/4,〔11〕:1.4/1と求められ、化合物〔7〕および〔11〕では anti 体が優勢配座となり、化合物〔8〕では syn 体が優勢配座となった。一例として〔8〕の二つの配座を Fig. 1 に示す。

化合物〔4〕では、その2'-メチルの化学シフト値が、〔8〕の2'-メチルのそれと比較して〔8〕の anti 体の化学シフト値に近い値を示したことから、anti ⇌ syn の平衡は大きく anti 体の傾いていることが判明した。すなわち〔4〕の syn 体における2'-メチル基と9-ヒドロキシル基との立体反発が、anti 体での2'-メチル基とフルオレン核との立体反発に較べてはるかに大きく作用していると解釈される。ところが化合物〔8〕では逆に syn 体の方が安定配座 (anti/syn=1/4) になることから、〔8〕においては anti 体での2'-メチル基とフルオレン核との立体反発が効いていることが判明した。

化合物〔7〕および〔11〕では、それぞれ C(9)-C(Ar) 単結合の回転が阻止された二つの配座異性体 syn 体および anti 体の混合物として得られた。化合物〔7〕の粗生成物は anti/syn=1/10の割合の混合物で、syn 体はるかに多量に存在しているのが、このことは2'-メチル-1'-ナフチル基のメチル基と9-ヒドロキシル基との立体反発によるものと考えられる。化合物〔11〕の粗生成物では、逆に anti/syn=1.4/1となり、わずかながら anti



Scheme 1



Scheme 2

Table 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of compounds [1]~[9]

Compd.	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ) : δ(ppm)				
	1-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9-Ar-CH <sub>3</sub>	9-OH	9-H	Aromatics
[4]	1.12	1.26	2.34	—	8.42(d, J=9Hz, 6'-H) 6.8-7.7(m)
[5]	1.22	2.22	2.53	—	6.8-7.8(m)
[6]	1.24	2.28	2.52	—	6.9-7.8(m)
[7]	syn : 0.86(10) anti : 1.02(1)	1.46(10) 3.08(1)	2.52	—	9.93(d, J=9Hz, 8'-H) 6.9-7.9(m)
[8]	1.16	anti : 1.08(1) syn : 2.74(4)	—	5.28(1) 5.74(4)	6.20(d, J=9Hz, 6'-H) 6.6-7.8(m)
[9]	1.22	2.24	—	5.36	6.8-7.8(m)
[10]	1.24	2.29	—	5.43	6.8-7.9(m)
[11]	syn : 1.00(1) anti : 0.92(1.4)	1.26(1) 2.83(1.4)	—	6.55(1) 5.89(1.4)	8.54(d, J=9Hz, 8'-H) 6.3-7.9(m)

体優勢の混合物として得られた。

さらに化合物 [5] および [9] では Table 1 に示すように、室温における<sup>1</sup>H NMR スペクトルは、9-位の置換基 (H および OH) には無関係に、それらの3'-メチルシグナルを単一線として δ=2.22~2.24ppm に与え、化合物 [6] や [10] の4'-メチルシグナルの化学シフト値 (δ=2.28~2.29) とほぼ等しい化学シフト値を示した。ところが興味あることに、[5] や [9] の CDCl<sub>3</sub> 溶液の DNMR スペクトルでは、これらの3'-メチルシグナルは、低温で共に二つの強度比の等しい単一線に分離して観測された。化合物 [5] の DNMR スペクトル図を Fig. 2 に示す。

9-(3'-メチルフェニル)フルオレンの C(9)-C(Ar) 単結合には束縛回転は認められないが、フルオレン核1位、1,8位に置換基を導入した1-置換または1,8-ジ置換9-(3'-メチルフェニル)フルオレン誘導体では、立体障害のためにそれらの Csp<sup>3</sup>-C(Ar) 単結合に束縛回転の現象がおこる可能性が推察される。そこで我々は、1-メチル-9-(3'-メチルフェニル)フルオレン<sup>4)</sup>[12] や 11-(3'-メチルフェニル)ベンゾ [a] フルオレン<sup>8)</sup> [13] について、これらの CDCl<sub>3</sub> 溶液を -60°C まで温度を下げて DNMR スペクトルを測定したが、それらの3'-メチルシグナルには変化が認められなかった。ところが、1,8-ジメチル-9-(3'-メチルフェニル)フルオレン<sup>5)</sup> [14] や 13-(3'-メチルフェニル)ジベンゾ [a, i] フルオレン<sup>1)</sup> [15] の CDCl<sub>3</sub> 溶液は、-60°C の低温でそれらの3'-メチルシグナルがかなり幅広く観測されることから、[14] や [15] の Csp<sub>3</sub>-C(Ar) 単結合の回転は、-60°C 以下の

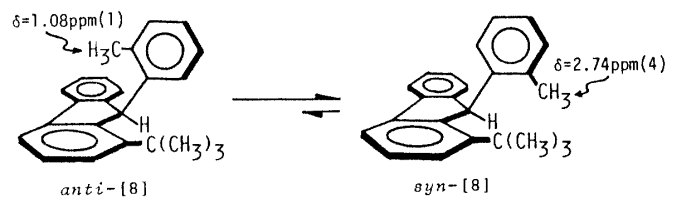


Fig. 1 Two conformers of [8].

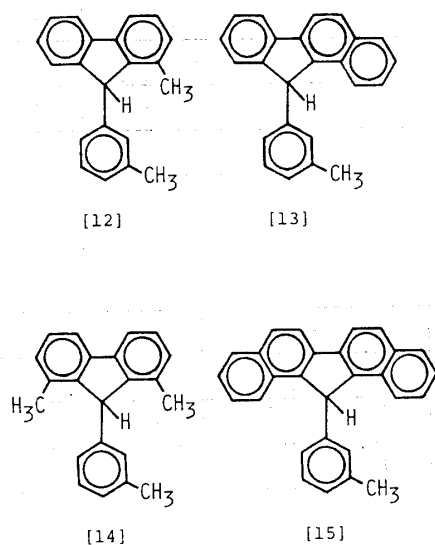


Fig. 2 Temperature dependence of <sup>1</sup>H NMR spectra of [5] in CDCl<sub>3</sub>.

低温で束縛されることが認められた。しかしながら、これらの化合物〔14〕や〔15〕も、両配座異性体を<sup>1</sup>H NMR スペクトルで観測するまでには至らなかった。

このたび我々は化合物〔5〕および〔9〕において、それらの低温における<sup>1</sup>H NMR スペクトルではじめて anti 体, syn 体を確認することができた。このことは、フルオレン核1位に置換したかさ高い $\alpha$ -ブチル基が、これらのC(9)-C(Ar)単結合の回転に大きな障害をおよぼしていることを立証している。ちなみに化合物〔5〕の低温における<sup>1</sup>H NMR シグナルの化学シフト値を Fig. 3 に示す。

さて〔5〕の DNMR スペクトルでは、3'-メチルシグナルの低温における anti 体, syn 体の強度比が等しく、 $\Delta\nu=43\text{Hz}$  と求められ、融合温度  $T_c=-20^\circ\text{C}$  であることから、Bloch の式より、 $T_c$  における両配座の変換の活性化自由エネルギーは  $\Delta G^\ddagger=12.4\text{kcal/mol}$  と求められた<sup>9)</sup>。また化合物〔9〕や、さらに9-プロモ-1- $\alpha$ -ブチル-9-(3-メチルフェニル)フルオレン〔16〕および1- $\alpha$ -ブチル-9-(3'-メチルフェニル)-9-メトキシフルオレン〔17〕の両配座変換の活性化自由エネルギーも求めた



ので結果を Table 2 にまとめて示した。

Table 2 より、9-置換基が大きくなるに従ってC(9)-C(Ar)単結合の回転障害が大きくなることが判明した。ただし9-置換基がヒドロキシル基とメトキシル基とでは等しい $\Delta G^\ddagger$ 値を示した。

### 3. 実験

<sup>1</sup>H NMR スペクトルは日本電子 MH-100型により、TMS を内部標準として測定した。低温における NMR スペクトル測定には  $\text{CDCl}_3$  を溶媒として用い、プローブ内の温度は熱電対を使用して測定した。IR スペクトルは日本分光 IRA-1型を用いて測定した。融点はすべて補正していない値である。

#### 3.1 2-フェニル-6- $\alpha$ -ブチル安息香酸〔2〕

窒素気流中プロモベンゼン (7.79g, 0.045mol) のエーテル (40ml) 溶液に金属リチウム (0.68g, 0.098mol) を加えてフェニルリチウムのエーテル溶液を調製した。ついでこの溶液を加熱還流しておき、2-フルオロ- $\alpha$ -ブチルベンゼン<sup>6)</sup>〔1〕 (2.23g, 0.015mol) のエーテル (25 ml) 溶液を 1 h かけて滴下した。さらに 1 h 加熱還流後、室温で 20h 攪拌した。ついでこの反応液を、ビーカー中のよく砕いたドライアイス上に徐々に注ぎ、ドライアイスの消滅したのち 10% 塩酸で加水分解した。反応物をエーテルで抽出し、この抽出液を 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液で処理して水層をわけとり、濃塩酸で酸性にすると白

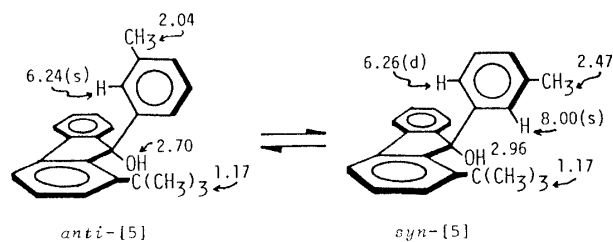


Fig. 3  $\delta$ -Values of〔5〕 in  $\text{CDCl}_3$  at  $-60^\circ\text{C}$ .

Table 2 Free energies of activation for the rocation around the C(9)-C(Ar) bonds in〔5〕,〔9〕,〔16〕 and〔17〕

Compd.	9-Substituent	Solvent	$\Delta\nu(\text{Hz})$	$T_c(^\circ\text{C})$	$\Delta G^\ddagger(\text{kcal/mol})^{\text{a)}}$
〔9〕	H	$\text{CDCl}_3$	43	-50	10.9
〔5〕	OH	$\text{CDCl}_3$	43	-20	12.4
〔17〕	$\text{OCH}_3$	$\text{CDCl}_3$	43	-20	12.4
〔16〕	Br	$\text{CDCl}_3$	45	-25	14.7

a) 1 cal=4.18J

色沈澱が得られた。この沈澱をさらにベンゼンで抽出し、水洗し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。ベンゼンを留去し淡黄色油状物を得た。1.02g (27%)。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ1.42 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.8–7.7 (8H, m, Harom.), 10.50 (1H, br.s, OH)。

### 3.2 1-t-ブチルフルオレノン [3]

[2] (1.02g, 4.01mmol) を塩化チオニル (3 ml) にとかし2.5h 加熱還流した。過剰の塩化チオニルを留去し10%NaHCO<sub>3</sub>で処理したのちベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液は無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥濃縮した。得られた褐色油状物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製して黄色の結晶を得た。0.88g (93%), mp66–67°C。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) : δ1.52 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.84–7.96 (7H, m, Harom.)。

IR(KBr) : 1700cm<sup>-1</sup>(CO)。

### 3.3 1-t-ブチル-9-(2'-メチルフェニル)-9-フルオレノール [4]

2-ブロモトルエン (1.3g, 7.06mmol) のエーテル溶液に金属リチウム (0.11g, 0.016mol) を加えてリチオ体を調製し、これに [3] (1.0g, 4.2mmol) のエーテル溶液を添加して30min 加熱還流した。ついで10%塩酸を加えて加水分解したのち、内容物をベンゼンで抽出した。ベンゼン抽出液は、希アルカリ溶液で洗い、水洗し無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。溶媒を留去すると淡黄色の結晶が得られる。これを石油エーテルから再結晶した。無色プリズム晶, 1.13g (81%), mp86–88°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.4 1-t-ブチル-9-(3'-メチルフェニル)-9-フルオレノール [5]

3-ブロモトルエン (0.65g, 3.8mmol) のエーテル溶液に金属リチウム (0.056g, 0.008mol) を加えてリチオ体を調製し、これに [3] (0.5g, 2.1mmol) のエーテル溶液を加えて加熱反応をさせた。その後の処理は上記3.3の方法に従った。生成物は石油エーテルから再結晶した。無色結晶, 0.57g (82%), mp98–101°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.5 1-t-ブチル-9-(4'-メチルフェニル)-9-フルオレノール [6]

上記3.3の方法に従い4-ブロモトルエン (0.65g, 3.8mmol) と金属リチウム (0.056g, 0.008mol) とからリチオ体を調製し、これに [3] (0.5g, 2.1mmol) を

作用させて[6]を合成した。無色針状晶, 0.56g (81%), mp128–130°C, <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

IR(KBr) : 3530cm<sup>-1</sup>(OH)。

### 3.6 1-t-ブチル-9-(2'-メチル-1'-ナフチル)-9-フルオレノール [7]

常法により1-ブロモ-2-メチルナフタレン (0.44g, 0.002mmol) のエーテル溶液に金属リチウム (0.021g, 0.003mol) を加えてリチオ体を調製し、これに[3] (0.3g, 1.3mmol) のエーテル溶液を加えて加熱反応させた。その後の処理は3.3の方法に従った。生成物は石油エーテルから再結晶した。無色結晶, 0.12g (25%), mp155–161°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.7 1-t-ブチル-9-(2'-メチルフェニル)-フルオレン [8]

[4] (0.87g, 2.71mmol) を酢酸 (20ml) にとかし、これにヨウ化水素酸 (57%) (1.5ml) を加え、1.5h 加熱還流した。ついで反応液を水 (50ml) の中へ注ぎ、10%NaHSO<sub>3</sub>溶液を加えて遊離したヨウ素を除去し、ベンゼンで抽出した。ベンゼン抽出液は10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で中和し、水洗後無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。溶媒を留去して得られた粗生成物をメタノールから再結晶した。無色板状晶, 0.45g (73%), mp115–117°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.8 1-t-ブチル-9-(3'-メチルフェニル)-フルオレン [9]

[5] (0.1g, 0.3mmol) を酢酸 (20ml) にとかし、これにヨウ化水素酸 (57%) (1.0ml) を加え、1.5h 加熱還流した。その後の処理は上記3.7の方法に従った。生成物はメタノールで洗った。無色結晶, 0.09g (93%), mp111–112°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.9 1-t-ブチル-9-(4'-メチルフェニル)-フルオレン [10]

[6] (0.36g, 1mmol) を酢酸 (20ml) 溶液にヨウ化水素酸 (57%) (1.0ml) を加え、1.5h 加熱還流した。ついで3.7記載の方法に従って処理し、得られた淡黄色結晶をメタノールで洗った。無色結晶, 0.32g (97%), mp113–114°C。 <sup>1</sup>H NMR データは Table 1 参照。

### 3.10 1-t-ブチル-9-(2'-メチル-1'-ナフチル)-フルオレン [11]

[7] (0.1g, 0.26mmol) の酢酸 (20ml) 溶液にヨウ化水素酸 (57%) (1.0ml) を加え、1.5h 加熱還流した。

ついで3.7記載の方法に従って処理し、得られた粗生成物をメタノールで洗った。無色結晶, 0.05g (53%), mp153–182°C.  $^1\text{H}$  NMR データは Table 1 参照。

### 参 考 文 献

- 1) 西田晶子, 福田晴喜, 村川勝哉, 秋本明男, 藤崎静男, 土井 洋, 梶返昭二, 日化, **1989**, 投稿中.
- 2) M. Ōki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 87 (1976).
- 3) M. Ōki, *Top. Stereochem.*, **14**, 1 (1983).
- 4) 梶返昭二, 藤崎静男, 角屋直行, 近藤正彦, 上田幸次, 日化, **1979**, 239.
- 5) 西田晶子, 古本良夫, 福田晴喜, 藤崎静男, 梶返昭二, 日化, **1984**, 1409.
- 6) G. A. Olah, J. C. Lapierre, U. H. Scherier, *J. Org. Chem.* **31**, 1268 (1966).
- 7) 本論文において, 両配座異性体を anti と syn で規定した。すなわち9-アリール上の置換基 A (または A') と B (または B') との優位順位を  $A(A') > B(B')$  とした
- 8) 藤崎静男, 藤本 稔, 藤井紀希, 梅野正行, 梶返昭二, 日化, **1979**, 739.
- 9) H. S. Gutowsky, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy" ed by L. M. Jackman, Academic Press, New York (1975), p.9.

(平成元年4月14日受理)

