

13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン誘導体および 13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アザアズレン誘導体の合成

梶 返 昭 二*・丸 山 庄 治**・西 田 晶 子*
藤 崎 静 男*・野 口 三千彦*

Synthesis of 13bH-Tribenzo[*a, cd, h*]azulene Derivatives and 13bH-Tribenzo[*a, cd, h*]azaazulene Derivatives

Shoji KAJIGAESHI, Shoji MARUYAMA, Akiko NISHIDA
Shizuo FUJISAKI and Michihiko NOGUCHI

Abstract

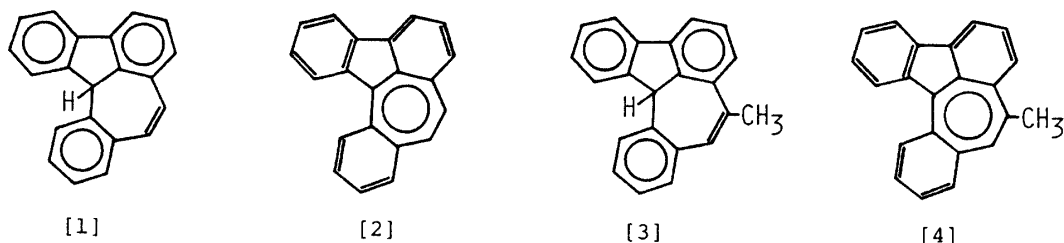
The compound 13bH-tribenzo[*a, cd, h*]azulene[**1**] was prepared from 1-fluorenonecarboxylic acid[**5**] as the starting material via several steps. 8-Methyl-13bH-tribenzo[*a, cd, h*]azulene[**3**] was synthesized from other route, and the azulenylium perchlorate[**4**] was derived from[**3**] as black crystals.

Furthermore, 9-ethoxy-13bH-tribenzo[*a, cd, h*]-5-azaazulene [**22**] and 8-ethoxy-13bH-tribenzo[*a, cd, h*]-6-azaazulene [**31**], novel azaazulenes incorporating fluorene moiety, were obtained from 1-ethoxycarbonyl-9-phenyl-9-fluoreno[**7**] and azaazulenes 9-(2-bromomethylphenyl)-9-fluoreno[**3**] as starting materials, respectively.

1. 緒 言

さきに我々は, 9-(0-トリル)-9-フルオレノールを出発物質として数段階を経て標題化合物13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [**1**] を合成し, さらに [**1**]

より新規なトロピリウムイオンであるトリベンゾ [*a, cd, h*] アズレニウムイオン [**2**] の合成と化学的・物理的性質について報告したり, このたびさらに, フルورانセンの酸化生成物であるフルオレノン-1-カルボン酸を出発物質として, 数段階を経て同じく [**1**] を合成した. また別のルートから8-メチル-13bH-トリベンゾ



Scheme 1

*工業化学科

**大学院工業化学専攻 (現, 田辺製薬株式会社)

[*a*, *cd*, *h*] アズレン [3] を合成し, [3] からアズレニリウムイオン [4] を導いた.

またすでに種々のアザアズレン類が合成されている²⁾が, フルオレン骨核を縮環したアザアズレン類の合成は未だ見あたらない. このたびこのようなタイプのアザアズレンである新しい13*bH*-トリベンゾ [*a*, *cd*, *h*] -5-アザアズレン誘導体および13*bH*-トリベンゾ [*a*, *cd*, *h*] -6-アザアズレン誘導体を合成したので, それらの結果を報告する.

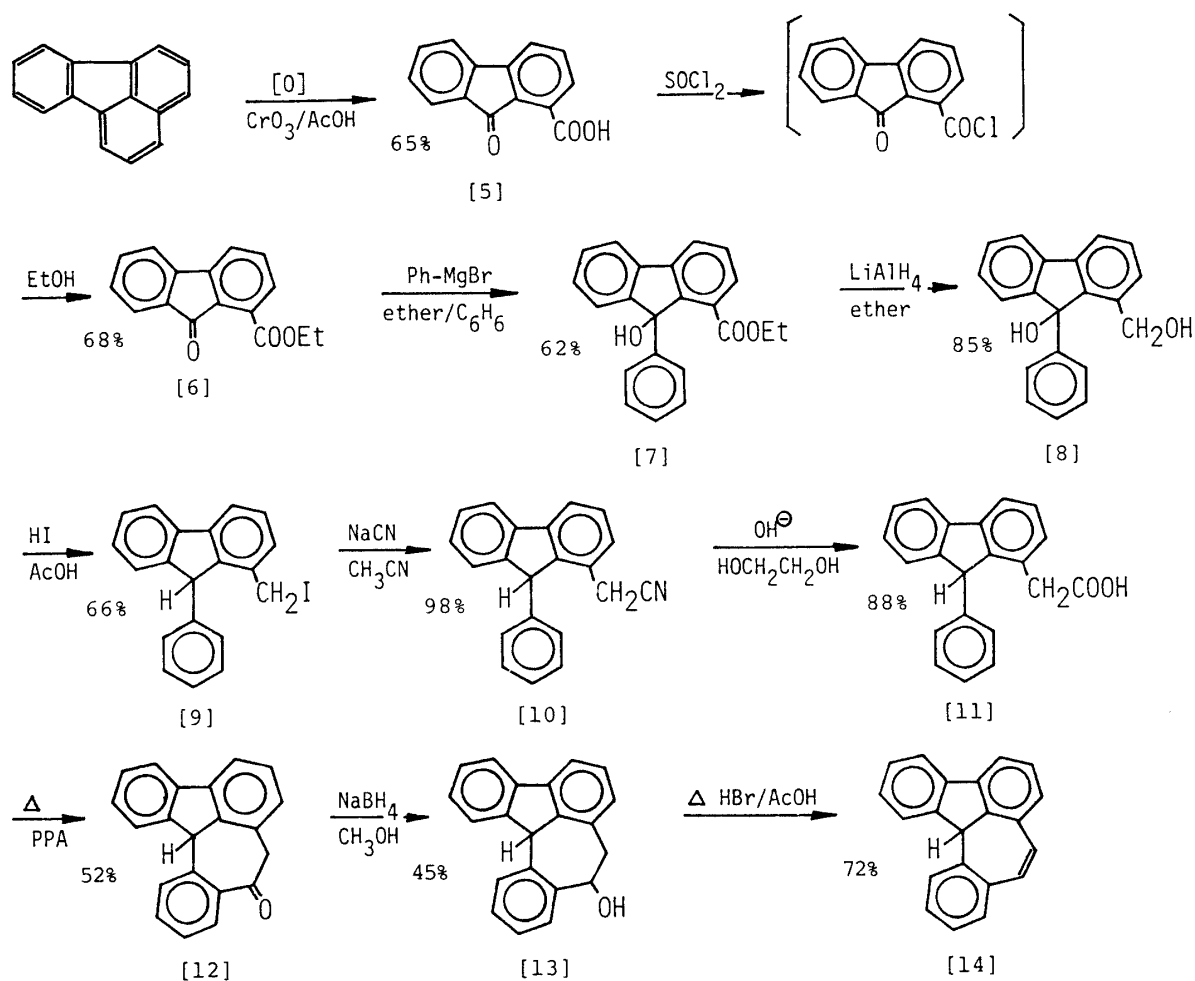
2. 結果と考察

2.1 [1] の合成

フルオレン-1-カルボン酸 [5] と塩化チオニルとの反応で得られる粗1-クロロホルミルフルオレンにエタノールを作用させてフルオレン-1-カルボン酸エチル [6] とした. [6] に臭化フェニルマグネシウムを

作用させて得られる1-エトキシカルボニル-9-フェニル-9-フルオレノール [7] を, LiAlH_4 で還元すると1-ヒドロキシメチル-9-フェニル-9-フルオレノール [8] が得られる. さらに [8] を酢酸中 HI で還元すれば1-ヨードメチル-9-フェニルフルオレン [9] となる. ついで [9] のアセトニトリル溶液に NaCN 水溶液を作用させて1-シアノメチル-9-フェニルフルオレン [10] を得, これにエチレングリコール中アルカリを反応させて9-フェニル-1-フルオレニル酢酸 [11] とした.

[11] はポリリン酸中高温に加熱すると分子内で脱水縮合して8, 9-ジヒドロ-9-オキソ-13*bH*-トリベンゾ [*a*, *cd*, *h*] アズレン [12] となる. これをメタノールに懸濁し NaBH_4 を作用させて8, 9-ジヒドロ-9-ヒドロキシ-13*bH*-トリベンゾ [*a*, *cd*, *h*] アズレン [13] とした. [13] は酢酸中48%臭化水素酸を加え加熱還流すれば目的物の [1] となる. このものはさきに別のルートから合成したもの¹⁾と完全に一致した. 反応式を図式



Scheme 2

2に示す。

2.2 アズレニウムイオン [4] の生成

さきに、9-(0-トリル)-9-フルオレノールを出発物質として [1] の合成を報告したが、そのさい得られた [12] 類似の化合物8, 9-ジヒドロ-8-オキソ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] アズレン [14] に、THF 中ヨウ化メチルマグネシウムを作用させて得られたものを、シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理したところ、[3] が得られた。[3] はベンゼン中フェニルリチウムを作用させて13b-位をリチオ化したのち、この反応物中に酸素を通じて13b-ヒドロキシ-8-メチル-トリベンゾ [a, cd, h] アズレン [15] とした。ついで [15] のベンゼン溶液に過塩素酸の飽和エーテル溶液を作用させると、黒色のアズレニウム・パークロレート [4] の結晶が析出した。反応式を図式3に示す。

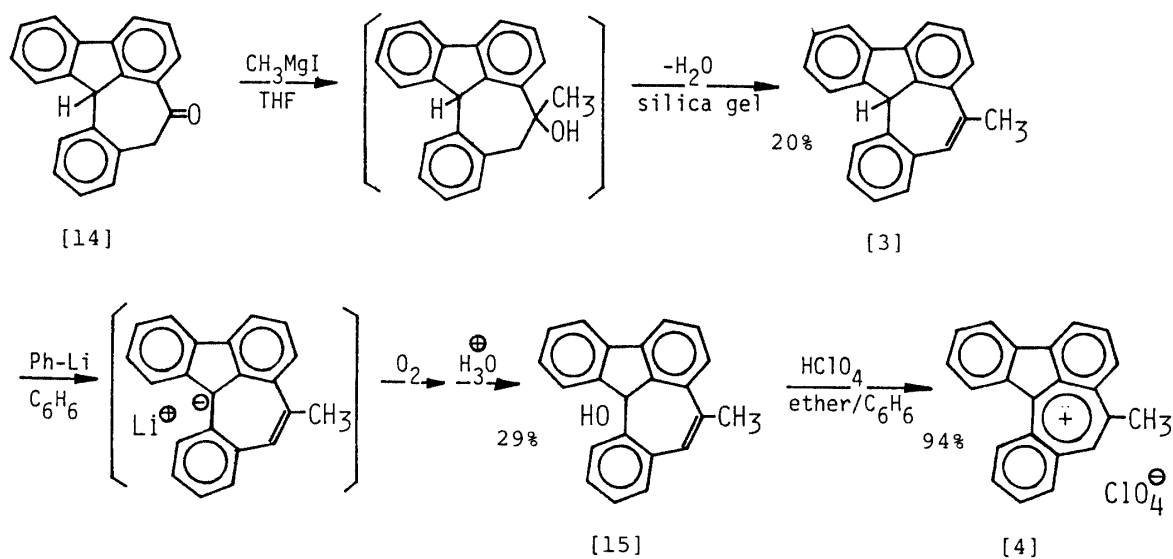
2.3 13bH-トリベンゾ [a, cd, h]-5-アザアズレン誘導体の合成

化合物 [7] の酢酸溶液に57%ヨウ化水素酸を加えて加熱還元すると、9-フェニルフルオレン-1-カルボン酸 [16] が得られる。ついでこれを塩化チオニルと処理して1-クロロホルミル-9-フェニルフルオレン [17] とした。さらに [17] をアセトンにとかし氷冷下 NaN_3 の水溶液を作用させてアシルアジド体 [18] となし、ついでこのベンゼン溶液を加熱して Curtius 転位をおこない、1-イソシアナト-9-フェニルフルオレン [19] を得た。つぎに [19] の CS_2 溶液に粉末無水 AlCl_3 を加えて

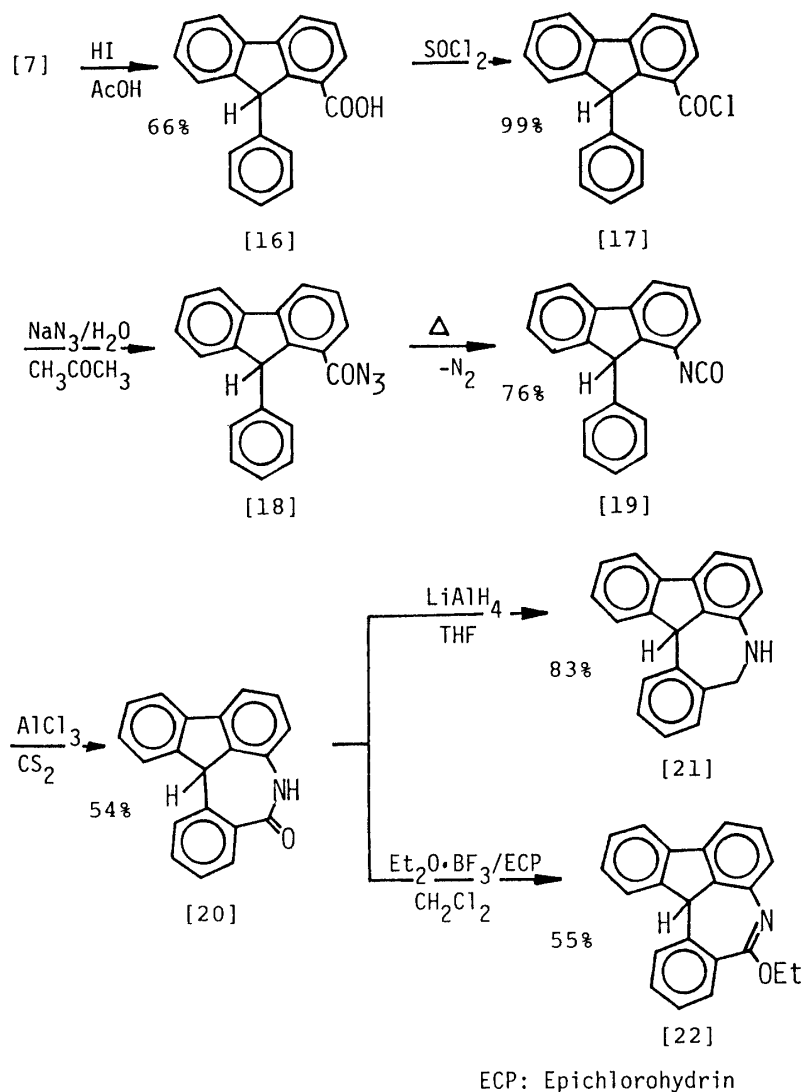
加熱還流させ、分子内環状化合物の8, 9-ジヒドロ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] -5-アザアズレン [20] を得た。[20] は THF 中 LiAlH_4 で還元すれば8, 9-ジヒドロ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] -5-アザアズレン [21] となる。また [20] に CH_2Cl_2 中 Meerwein 試薬を作用させて、目的とする5-アザアズレン誘導体である9-エトキシ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] -5-アザアズレン [22] を得た。反応式を図式4に示す。

2.4 13bH-トリベンゾ [a, cd, h]-6-アザアズレン誘導体の合成

フルオレノンと臭化(0-トリル)マグネシウムとから9-(0-トリル)-9-フルオレノールを合成し、このものの CCl_4 溶液に NBS を作用させて得られる9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-フルオレノール [23] を、ジオキサソ-水中で加熱してスピロ[イソベンゾフラン-1, 9'-フルオレン] [24] を合成した。⁴⁾ [24] は CCl_4 中、 Na_2HPO_4 水溶液存在下ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド (BTMABr_3) で酸化してスピロ[イソベンゾフラン-1 (3H), 9'-フルオレン]-3-オン⁴⁾ [25] としたのち、これを酢酸中ヨウ化水素酸 (57%水溶液) と加熱還流して開環し、0-(9-フルオレニル)安息香酸 [26] を得た。ついで [26] を塩化チオニルと処理して9-(2-クロロホルミルフェニル)フルオレン [27] とし、さらに [27] のアセトン溶液に氷冷下 NaN_3 の水溶液を作用させて9-(2-アジドカルボニルフェニル)フルオレン [28] とした。[28] はベンゼンにとかし加熱還流して Curtius 転位をおこない9-(2-イソシアナトフェ



Scheme 3



Scheme 4

ニル)フルオレン [29] とした, つぎにこのものを0-ジクロロベンゼンにとかし加熱下無水 AlCl_3 で分子内環化させて8, 9-ジヒドロ-8-オキソ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h]-6-アザズレン [30] を得た. [30] は CH_2Cl_2 中 Meerwein 試薬を作用させて, 6-アザズレン誘導体の8-エトキシ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h]-6-アザズレン [31] とした. 反応式を図式5に示す.

2.5 化合物 [4], [20], [22], [30] および [31] の UV スペクトルの検討

[4], [20], [22], [30] および [31] の UV スペクトル測定結果をつぎに示す.

[4] : $\lambda_{\text{max}}^{98\% \text{H}_2\text{SO}_4}$ (nm, $\log \epsilon$) ; 188 (4.36),

256 (4.43), 328 (4.52), 394 (3.85), 414 (3.90), 535 (3.74), 567 (3.83), 600 (3.57).

[20] : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm, $\log \epsilon$) ; 215 (5.19), 268 (4.94), 302 (4.35).

[22] : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm, $\log \epsilon$) ; 217 (4.68), 270 (4.46), 302 (3.88).

[30] : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm, $\log \epsilon$) ; 215 (5.16), 250 (5.05), 280 (4.50).

[31] : $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm, $\log \epsilon$) ; 217 (4.69), 254 (4.29), 310 (4.02).

[4] の UV スペクトルは, [2] のそれに酷似したスペクトルを与えた図1に[4]の UV スペクトルを示す.

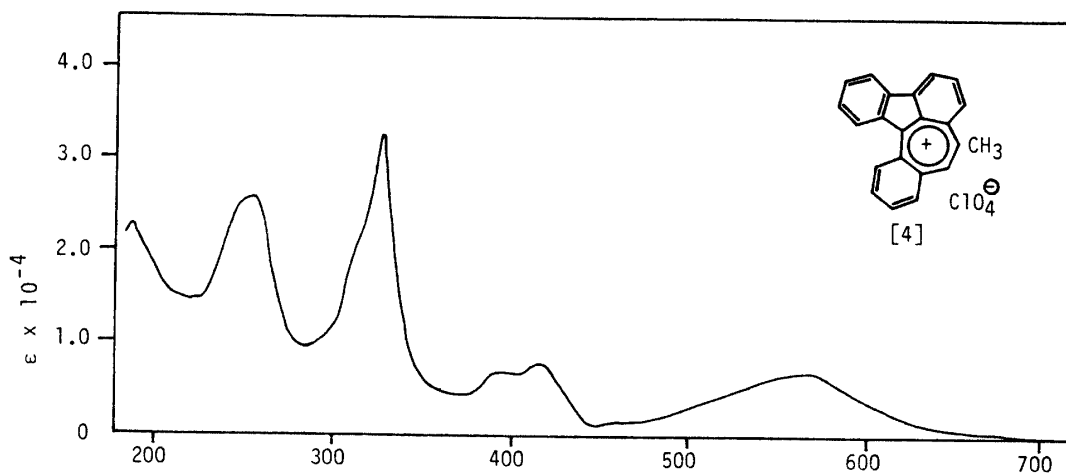
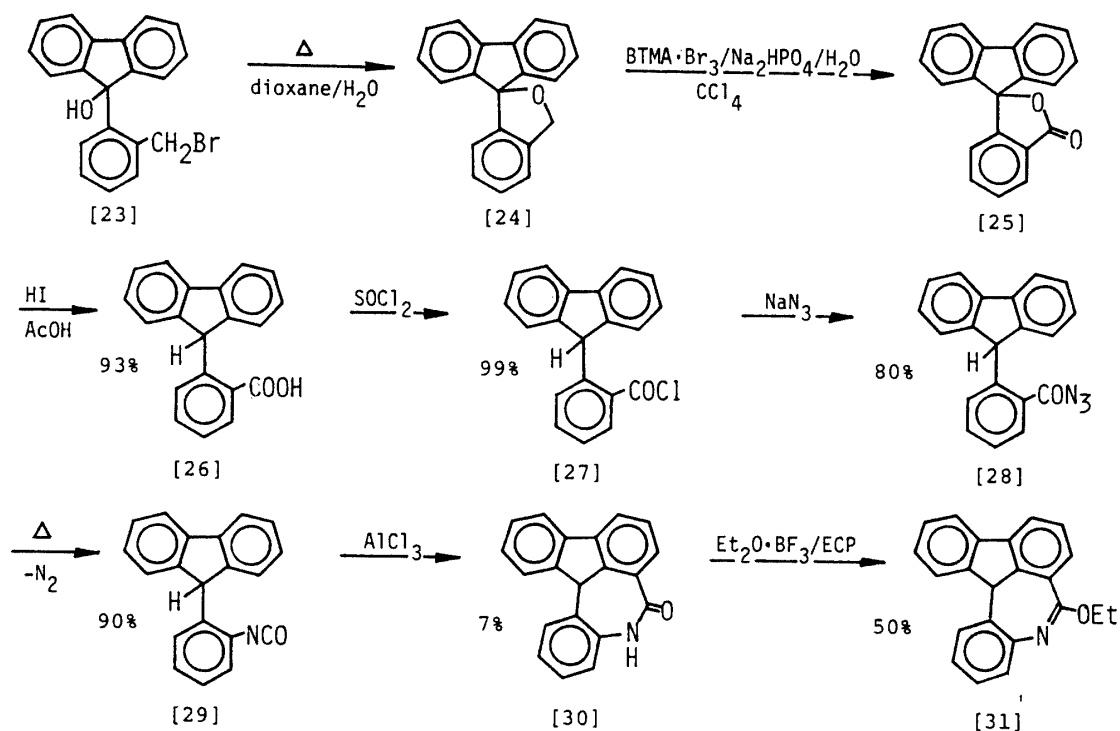


Fig. 1 UV spectrum of [4]

なお、[20] と [30] および [22] と [31] とは、それぞれよく似た UV スペクトルを与えた。

3. 実験

¹HNMR 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。質量スペクトルは日本電子 JEOL JMS-D を用いて測定した。IR スペクトルは日本分光 IRA-1型を、また UV スペクトルは日立

ダブルビーム分光光度計220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 1-エトキシカルボニル-9-フェニル-9-フルオレノール [7]

金属マグネシウム片 (0.55g, 0.023mol) とプロモベンゼン (3.5g, 0.023mol) とから臭化フェニルマグネシウムを調製した。1-エトキシカルボニルフルオレン [6] (6.3g, 0.021mol) の乾燥ベンゼン溶液 (40ml)

に上述の Grignard 試薬を滴下した。反応溶液を室温で 1 時間かきまぜたのち希塩酸を加えて加水分解し、ベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液を水洗、乾燥、ついで濃縮した。得られた粗結晶を石油ベンゼンで原料の黄色が消えるまでよく洗浄した。無色柱状晶 (エーテル), mp 127-129°C, 収率 62%。

IR (KBr): 3400(OH), 1600 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.16 (3H, t, CH_3), 4.12 (2H, q, CH_2), 6.18 (1H, s, OH), 7.1-7.9 (12H, m, H_{arom}).

MS m/z : 330 (M^+).

3.2 1-ヒドロキシメチル-9-フェニル-9-フルオレノール [8]

[7] (5.0g, 0.015mol) のエーテル溶液 (100ml) に LiAlH_4 (1.1g, 0.029mol) を室温でゆっくり添加した。ついで反応液を 2 時間加熱還流し、少量の酢酸エチルを加えてエーテルで抽出した。エーテル溶液を水洗、乾燥、ついで濃縮して得られた残渣をエーテルから再結晶した。無色柱状晶, mp 180-181°C, 収率 85%。

IR (KBr): 3200 cm^{-1} (OH).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.11, 4.23 (2H, two d, $J=16\text{Hz}$, CHH), 4.4 (1H, br.s, OH), 7.0-7.7 (13H, m, OH and H_{arom}).

MS m/z : 288 (M^+).

3.3 1-ヨードメチル-9-フェニルフルオレン [9]

[8] (1.66g, 5.8mmol) の酢酸溶液 (50ml) にヨウ化水素酸 (57%, 5.0g, 22mmol) を加え 30 分間加熱還流した。放冷したのち、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をベンゼンに溶解した。ベンゼン溶液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに水洗、乾燥、濃縮した。残渣をヘキサンから再結晶した。無色柱状晶, mp 137-138°C, 収率 66%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.14 (2H, s, CH_2), 5.16 (1H, s, 9-H), 7.1-7.5 (10H, m, H_{arom}), 7.78 (2H, d, $J=7\text{Hz}$, 4- and 5-H).

MS m/z : 382 (M^+).

3.4 1-シアノメチル-9-フェニルフルオレン [10]

[9] (1.0g, 2.6mmol) のアセトニトリル溶液 (30ml) にシアニ化ナトリウム (0.16g, 3.3mmol) の水溶液 (2 ml) を滴下し、2 時間加熱還流した。反応溶液を放冷したのち、水に注ぎ、析出した結晶をベンゼンに溶解した。ベンゼン溶液を水洗、乾燥、濃縮した。残渣を石油ベンゼンから再結晶した。無色柱状晶, mp 140-145°C, 収率 98%。

IR (KBr): 2230 cm^{-1} (CN).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.36 (2H, s, CH_2), 5.11 (1H, s, 9-H), 7.1-7.5 (10H, m, H_{arom}), 7.80 (2H, d, $J=7\text{Hz}$, 4- and 5-H).

MS m/z : 281 (M^+).

3.5 9-フェニル-1-フルオレニル酢酸 [11]

[10] (0.96g, 3.4mmol) のエチレングリコール溶液 (30ml) に水酸化ナトリウム (1.37g, 34mmol) 水溶液 (15ml) を加え、浴温 150°C で 30 時間加熱還流した。反応混合物を水中に注ぎ、不溶物は別した。口液を塩酸で酸性にし、塩化メチレンで抽出し、さらに水洗、乾燥、濃縮した。得られた粗生成物をエーテルから再結晶した。無色柱状晶, mp 180-183°C, 収率 88%。

IR (KBr): 1700 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.45 (2H, s, CH_2), 5.20 (1H, s, 9-H), 7.1-7.5 (10H, m, H_{arom}), 7.85 (2H, d, $J=7\text{Hz}$, 4- and 5-H).

MS m/z : 300 (M^+).

3.6 8, 9-ジヒドロ-9-オキソ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] アズレン [12]

五酸化リン (8 g, 0.056mol) を市販の 105% ポリリン酸 (30g) に加熱溶解し、これに [11] (1.0g, 3.3mmol) を加え浴温 150°C で 4 時間かきまぜた。反応混合物を水中に注ぎ、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン溶液を水洗、乾燥し、ついで濃縮した。残渣をベンゼン-ヘキサン (3:1) を展開液としてシリカゲルラムクロマトグラフィーを行い、得られた粗生成物をエタノールから再結晶した。無色柱状晶, mp 125-127°C, 収率 57%。

IR (KBr): 1675 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.02, 4.39 (2H, two, d, $J=16\text{Hz}$, CHH), 5.28 (1H, s, 13b-H), 7.1-8.0 (11H, m, H_{arom}).

MS m/z : 282 (M^+).

3.7 8, 9-ジヒドロ-9-ヒドロキシ-13bH-トリベンゾ [a, cd, h] アズレン [13]

[12] (0.2g, 0.7mmol) のメタノール懸濁液 (70ml) に NaBH_4 (0.1g, 2.6mmol) を添加し室温で 3 時間かきまぜた。反応混合物を水中に注ぎ、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン溶液を水洗、乾燥し、ついで濃縮した。得られた粗生成物をヘキサンで洗浄し、石油ベンゼンから再結晶した。無色針状晶, mp 165°C (dec), 収率 45%。

IR (KBr) : 3400 cm^{-1} (OH).

^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.2 (1H, br. s, OH), 2.93 (1H, dd, $J_{\text{gem}}=16\text{Hz}$, $J_{\text{vic}}=11\text{Hz}$, CHH), 3.54 (1H, dd, $J_{\text{gem}}=16\text{Hz}$, $J_{\text{vic}}=5\text{Hz}$, CHH), 5.35 (1H, s, 13b-H), 5.87 (1H, dd, $J_{\text{gem}}=11\text{Hz}$, $J_{\text{vic}}=5\text{Hz}$, 9-H), 6.9–7.8 (11H, m, H_{arom}).

MS m/z : 284 (M^+).

3.8 [13] より-13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [1] の合成

[13] (31mg, 0.11mmol) を酢酸 (10ml) に加熱溶解し, 臭化水素酸 (47%, 1.0ml, 8.6mmol) を加え, 2時間加熱還流し, 放冷後, 水中に注ぎ, 塩化メチレンで抽出した. 抽出溶液を水洗, 乾燥し, 濃縮した. 残渣をクロロホルムを展開液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った. 第1留分より13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [1] を得た. 無色柱状晶 (エタノール), mp 164–166°C, 収率72%.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 4.68 (1H, s, 13b-H), 7.0–7.9 (13H, m, 8-, 9-H and H_{arom}).

MS m/z : 266 (M^+).

3.9 8-メチル-13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [3]

金属マグネシウム片 (1.3g, 0.054mol) とヨウ化メチル (5g, 0.035mol) とから調製したヨウ化メチルマグネシウムのエーテル溶液に8, 9-ジヒドロ-8-オキシ-13bH-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [14] (3.5g, 0.012mol) の THF 溶液を滴下した. 反応溶液を室温で1時間かきまぜたのち, 希塩酸で加水分解してベンゼンで抽出した. ベンゼン溶液を水洗, 乾燥, ついで濃縮して得られた油状物をクロロホルムに溶解してシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った. 生成物をベンゼン-ヘキサン (3 : 1) を展開液として再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い[3]を得た. 無色針状晶 (エタノール), mp 182–183°C, 収率20%.

^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.39 (3H, s, CH_3), 4.65 (1H, s, 13b-H), 7.1–7.9 (12H, m, 9-H and H_{arom}).

MS m/z : 280 (M^+).

3.10 13b-ヒドロキシ-8-メチル-トリベンゾ [*a, cd, h*] アズレン [15]

常法により調製したフェニルリチウム (6mmol) のエーテル溶液に[3] (0.87g, 3.1mmol) の乾燥ベンゼン溶液 (20ml) を滴下した. 反応溶液を室温で15分間かきまぜたのち乾燥酸素ガスを15分間通じ, ついで水

中に注ぎ, 塩化メチレンで抽出した. 抽出溶液を水洗, 乾燥, 濃縮した. 残渣をエーテルで洗浄した. 無色板状晶 (クロロホルム-塩化メチレン), mp 234–235°C, 収率29%.

IR (KBr) : 3040 cm^{-1} (OH).

^1H NMR (CF_3COOH) δ : 2.79 (3H, s, CH_3), 6.9–8.8 (12H, m, H_{arom}).

MS m/z : 296 (M^+).

3.11 8-メチル-トリベンゾ- [*a, cd, h*] アズレニウムイオンパークロレート [4]

[15] (0.1g, 3.4mmol) のベンゼン溶液 (100ml) に過塩素酸の飽和エーテル溶液 (10ml) を加えた. 反応混合物を室温でかきまぜ, 析出した結晶をエーテルで洗浄した. 黒色結晶, mp 144°C (dec.), 収率94%.

^1H NMR (CF_3COOH) δ : 2.74 (3H, s, CH_3), 6.8–8.7 (12H, m, 9-H and H_{arom}).

3.12 9-フェニルフルオレン-1-カルボン酸 [16]

[7] (3.5g, 0.01mol) を酢酸 (100ml) に加熱溶解し, ヨウ化水素酸 (57%, 18g, 0.08mol) を加えて2時間加熱還流した. 放冷後, 反応液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ, 析出した結晶を水洗した. 無色針状晶 (エーテル), mp 317–320°C, 収率66%. IR (KBr) : 2800(OH), 1680 cm^{-1} (CO).

^1H NMR (CDCl_3) δ : 5.56 (1H, s, 9-H), 6.8–8.0 (12H, m, H_{arom}).

MS m/z : 286 (M^+).

3.13 1-クロロホルミル-9-フェニルフルオレン [17]

[16] (1.7g, 5.6mmol) に塩化チオニル (7g, 0.06mol) および DMF を1滴加え1.5時間加熱還流した. 減圧下過剰の塩化チオニルを留去した. 得られた粗生成物を石油エーテルで洗浄した. 無色針状晶 (ヘキサン), mp 129–130°C, 収率99%.

IR (KBr) : 1720 cm^{-1} (CO).

^1H NMR (CDCl_3) δ : 5.40 (1H, s, 9-H), 6.9–8.1 (12H, m, H_{arom}).

MS m/z : 305 (M^+).

3.14 1-アジドカルボニル-9-フェニルフルオレン [18]

[17] (1.0g, 3.3mmol) の乾燥アセトン溶液 (60ml) を氷浴中 0°C に保ち, NaN_3 (0.52g, 8 mmol) の水溶液を滴下した. 反応液を 0°C で15分間かきまぜ, ついでこれに氷水を1.5時間かけて滴下し, 全量を300ml とした. 析出した結晶を口取り, 乾燥した. 無色針状

品, mp 129°C (dec.), 収率90%.

IR (KBr): 2130 (N₃), 1670cm⁻¹ (CO).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 5.62 (1H, s, 9-H), 7.0–8.1 (12H, m, H_{arom}).

3.15 1-イソシアナト-9-フェニルフルオレン [19]

[18] (0.9g, 3 mmol) のベンゼン溶液を2時間加熱還流したのち, 溶媒を留去した. 無色針状晶 (ヘキサン), mp 167–168°C, 収率76%.

IR (KBr): 2260cm⁻¹ (NCO).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 5.11 (1H, s, 9-H), 7.0–7.8 (12H, m, H_{arom}).

MS m/z: 283 (M⁺).

3.16 8, 9-ジヒドロ-9-オキソ-13bH-トリベンゾ[a, cd, h]-5-アザアズレン [20]

[19] (1.2g, 4.2mmol) の二硫化炭素溶液 (200ml) に無水 AlCl₃ 粉末 (1.5g, 11mmol) を加え, 室温で30分間かきまぜ, さらに24時間加熱還流した. 反応溶液を濃縮し, 残渣に希塩酸を加え, 塩化メチレンで抽出した. 抽出溶液を水洗, 乾燥, 濃縮して得られた結晶をベンゼンで洗浄した. 無色針状晶 (エタノール), mp 301–302°C, 収率54%.

IR (KBr): 3040(NH), 1660cm⁻¹(CO).

¹HNMR (DMSO-d₆) δ: 5.36 (1H, s, 9-H), 6.8–8.0 (11H, m, H_{arom}), 10.64 (1H, s, NH).

MS m/z: 283 (M⁺).

3.17 8, 9-ジヒドロ-13bH-トリベンゾ[a, cd, h]-5-アザアズレン [21]

LiAlH₄ (0.2g, 5.2mmol) の乾燥 THF 溶液 (30 ml) に [20] (1.0g, 3.5mmol) の乾燥 THF 溶液を滴下し, ついで8時間加熱還流した. 反応溶液を濃縮して THF を留去し, エーテル (50ml), 酢酸エチル (20 ml) を加えてかきまぜ, さらに6N 塩酸 (50ml) を加えて濃縮した. 濃縮溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にし, 塩化メチレンで抽出した. 抽出液を水洗, 乾燥, 減圧下濃縮して得られた残渣をエーテルから再結晶した. 無色針状晶, mp 158°C (dec.), 収率83%.

IR (KBr): 3400cm⁻¹ (OH).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 3.90, 5.29 (2H, two d, J_{gem}=14Hz, CHH), 5.92 (1H, s, 13b-H), 6.34 (1H, br.s, NH), 7.0–7.8 (11H, m, H_{arom}).

MS m/z: 269 (M⁺).

3.18 9-エトキシ-13bH-トリベンゾ[a, cd, h]-5-アザアズレン [21]

窒素気流下, 乾燥エーテル中 (C₂H₅)₂OBF₃ (14g, 0.1mol) とエピクロルヒドリン (3 g, 0.03mol) とから Meerwein 試薬を調製した. この試薬の上ずみ液を除き, 塩化メチレン (30mol) を加えた. 塩化メチレン溶液に [20] (1.0g, 3.5mmol) を加え, 室温で18時間かきまぜたのち, 50%炭酸カリウム水溶液 (20ml) を加え塩化メチレンで抽出した. 抽出溶液を水洗, 乾燥, 濃縮し, 得られた残渣をクロロホルムを展開液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った. 淡黄色針状晶 (エタノール), mp 119–201°C, 収率50%.

¹HNMR (CDCl₃) δ: 1.47 (3H, t, CH₃), 4.68 (2H, q, CH₂), 4.94 (1H, s, 9-H), 7.2–8.0 (11H, m, H_{arom}).

MS m/z: 311 (M⁺).

分析値: C84, 11%, H5, 33%, N 4, 517. C₂₂H₁₇ON としての計算値: C84, 56%, H5, 50%, N4, 50%

3.19 0-(9-フルオレニル)安息香酸

3.12に述べた同様の方法で合成した. 無色柱状晶 (エーテル), mp 246–249°C, 収率93%.

IR (KBr): 3000(OH), 1680cm⁻¹(CO).

MS m/z: 286 (M⁺).

3.20 9-(2-クロロホルミルフェニル)フルオレン[27]

3.13に述べた同様の方法で合成した. 生成物は精製結晶化が困難なため粗製のまま次の反応に使用した. 淡黄色油状物, 収率99%.

IR (neat): 1760cm⁻¹ (CO).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 6.00 (1H, s, 9-H), 6.6–8.3 (10H, m, H_{arom}), 7.88 (2H, d, J=7Hz, 4-and 5-H).

3.21 9-(2-アジドカルボニルフェニル)フルオレン [28]

3.14に述べた同様の方法で合成した. 無色柱状晶 (ヘキサン), mp 55°C (dec), 収率80%.

IR (KBr): 2140 (N₃), 1670cm⁻¹ (CO).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 6.32 (1H, s, 9-H), 6.5–8.0 (12H, m, H_{arom}).

3.22 9-(2-イソシアナトフェニル)フルオレン[29]

3.15に述べた同様の方法で合成した. 無色針状晶 (ヘキサン), mp 156–157°C, 収率90%.

IR (KBr): 2240cm⁻¹ (NCO).

¹HNMR (CDCl₃) δ: 5.18 (1H, s, 9-H), 6.5–7.4

(10H, m, H_{arom}), 7.73 (2H, d, $J=7\text{Hz}$, 4- and 5-H),
MS m/z : 283 (M^+).

3.23 8, 9-ジヒドロ-8-オキシ-13bH-トリベンゾ[*a, cd, h*]-6-アザアズレン [30]

3.16に述べた同様の方法で合成した。ただし反応溶媒としてオルソジクロロベンゼンを用いた。無色針状晶(エタノール), mp 309-311°C, 収率7%。

IR (KBr): 3160, 3050 (NH), 1670 cm^{-1} (CO).

$^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6) δ : 5.36 (1H, s, 9-H), 7.0-

8.1 (11H, m, H_{arom}), 10.46 (1H, s, NH).

MS m/z : 283 (M^+).

3.24 8-エトキシ-13bH-トリベンゾ[*a, cd, h*]-6-アザアズレン [31]

3.18に述べた同様の方法で合成した。無色板状晶(へ

キサン), mp 161-163°C, 収率50%。

$^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ : 1.47 (3H, t, CH_3), 4.55 (2H, q, CH_2), 4.77 (1H, s, 13b-H), 6.8-7.7 (11H, m, H_{arom}).

MS m/z : 311 (M^+).

参考文献

- 1) S. Kajigaeshi, S. Matsuoka, S. Kuraoka, S. Maruyama, A. Nishida, and S. Fujisaki, Chem. Express, **4**, 435 (1989).
- 2) 木村 勝: 有合化協会誌, **39**, 690 (1981).
- 3) Goldschmiedt, Monatsh., **23**, 886 (1902).
- 4) 梶返昭二, 山本益司, 渡辺茂樹, 廣利芳樹, 西田晶子, 藤崎静男, 日化, **1989**, 1757.

(平成元年10月14日受理)