— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (10), p.1757~1764)

© 1989 The Chemical Society of Japan

o-フェニレン基を環内に含むスピロフルオレン誘導体の合成¹⁾²⁾

(1989年3月25日受理)

梶返 昭二*・山本 益司・渡辺 茂樹

廣利 芳樹・西田 晶子・藤崎 静男

種々の 9-置換 9-(2-プロモメチルフェニル)フルオレン誘導体〔1〕(9-置換基として OH, CH₂OH, COOH, COCH₃, COOCH₃ など)を合成し, ついでこれらに塩基を作用させたところ, 好収率で *o*-フェニレン基を環内に含むスピロフルオレン誘導体を得られた。また, いくつかの 9-[2-(ヒドロキシアルキル)フェニル]-9-フルオレノール誘導体〔2〕(ヒドロキシアルキル基として CH₂OH, CH₂C(CH₃)₂OH, CH₂C(CH₃)(C₂H₅)OH, CH₂C(C₂H₅)₂OH など)を合成し, これらを酢酸中, 酸触媒存在下加熱して分子内脱水し, 同じくスピロフルオレン誘導体を得た。また, この際のスピロフルオレン誘導体の生成機構を考察した。

1 緒 言

フルオレン環の 9 位がスピロ結合を形成しているスピロフルオレン誘導体は, フルオレン環が rigid な平面をなし, 構造有機化学的にも興味をもたれることから, スピロ化合物合成の格好の対象となり, 古くから多くの報告がなされている^{3)~9)}。

フルオレン-9-スピロ化合物を合成する一つの方法として 9-位に結合した二種の置換基間の分子内閉環反応を用いる場合がある。例えば, 9,9-フルオレンジプロピオン酸メチルのナトリウムメトキッドによる Dieckmann 縮合¹⁰⁾や, 9,9-フルオレンジプロピオニトリルのアルカリ金属による分子内環化¹¹⁾などを経るスピロ[シクロヘキサン-1,9'-フルオレン]-4-オンの合成, 9-(3-オキソブチル)-9-ホルミルフルオレンのビリジンをを用いる Knoevenagel 縮合によるスピロ[2-シクロヘキサン-1,9'-フルオレン]-

4-オンの合成¹²⁾や, 塩基存在下, フルオレン-9-カルボン酸メチルに 2-プロモエタノールや 3-クロロプロパノールを作用させ, ついで分子内環化によるスピロラクトン体の合成¹³⁾などがある。また, 9-ベンジル-9-クロロホルミルフルオレンの無水 AlCl₃を用いた分子内 Friedel-Crafts アシル化反応によるスピロケトン¹⁴⁾の合成¹⁴⁾や, 9-(2-ビフェニル)-9-フルオレノールの分子内脱水による 9,9'-スピロビフルオレンの合成¹⁵⁾などがある。著者らも最近 9-(2-メチルチオフェニル)-9-フルオレノールを硝酸で処理して -SO-O- 基を環内に含むスピロフルオレン誘導体を合成した¹⁶⁾。

最近著者らは, フルオレン誘導体の回転異性に関する研究の一環として, 種々の 9-置換 9-(2-プロモメチルフェニル)フルオレン誘導体〔1〕を合成し, それらの C(9)-C(Ar) 単結合の束縛回転に基づく配座異性について検討した¹⁷⁾。このたび, いくつかの誘導体〔1〕は, 塩基の作用により容易に分子内環化して, *o*-フェニレンを環内に含むスピロフルオレン誘導体を生成することが判明した。また, 数種の 9-[2-(ヒドロキシアルキル)フェニル]-9-フルオレノール誘導体〔2〕も, 酸触媒の存在で分子内脱水反応によりスピロフルオレン誘導体を与えたので, これらの結果を報告する。

山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

- 1) この報文を“スピロフルオレン (第5報)”とする。
- 2) 前報 (第4報), 梶返昭二, 小浜俊男, 藤原敏雄, 曾根一人, 西田晶子, 山口大学工学部研究報告, 39, 143(1988)。
- 3) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 41, 403(1976)。
- 4) W. Kirmse, “Carbene Chemistry”, Academic Press, New York (1964)。
- 5) S. Murahashi, I. Moritani, T. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 1655(1967)。
- 6) T. Shingaki, H. Kuma, Y. Kushi, T. Nagai, *ibid.*, 62, 444(1989)。
- 7) a) H. Dürr, W. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1974, 1140。
b) H. Dürr, W. Schmidt, R. Sergio, *ibid.*, 1974, 1132。
- 8) R. Mechoulam, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4386(1958)。
- 9) E. Wada, S. Fujisaki, A. Nagashima, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 739(1975)。
- 10) D. A. Stauffer, O. E. Fancher, *J. Org. Chem.*, 25, 935(1960)。
- 11) S. Baldwin, *ibid.*, 26, 3280(1961)。

- 12) H. Plieninger, G. Ege, M. I. Ullah, *Chem. Ber.*, 96, 1614(1963)。
- 13) P. M. G. Bavin, *Can. J. Chem.*, 39, 2035(1961)。
- 14) P. M. G. Bavin, *ibid.*, 38, 1099(1960)。
- 15) R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2881(1930)。
- 16) A. Nishida, M. Takamuku, S. Fujisaki, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1195(1988)。
- 17) A. Nishida, S. Shirakawa, M. Yamamoto, S. Watanabe, S. Fujisaki, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 2093(1989)。

Table 1 Synthesis of 9-[2-(hydroxyalkyl)phenyl]-9-fluorene derivatives [2]

Compd.	mp (°C)	Yield (%)	¹ H-NMR(CDCl ₃) : δ (ppm)	IR(KBr) : cm ⁻¹
[2a]	129~131	42	2.96 (s, 2 H, 9-OH, -CH ₂ OH), 4.32 (brs., 2 H, -CH ₂ OH), 7.76 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 7.00~7.50 (m, 10 H, Ar-H)	3310 (OH)
[2b]	190~195	74	2.28 (s, 6 H, 2 CH ₃), 3.42 (br. s, 2 H, 2'-CH ₂ -), 7.52 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H) 6.70~7.40 (m, 10 H, Ar-H)	3300 (OH)
[2c]	166~168	80	0.96 (br. t, 3 H, -CH ₂ CH ₃), 1.18 (s, 3 H, -CH ₃), 1.56 (br. q, 2 H, -CH ₂ CH ₃), 3.16 (br. s, 1 H, -OH), 3.78 (br. s, 2 H, -CH ₂ -), 7.62 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H) 6.86~7.50 (m, 10 H, Ar-H)	3350, 3150 (OH)
[2d]	164~166	50	0.91 (br. t, 6 H, 2 CH ₂ CH ₃), 1.56 (br. q, 4 H, 2 CH ₂ CH ₃), 3.48 (br. s, 2 H, -CH ₂ -) 3.93 (br. s, 1 H, -OH), 6.52 (br. s, 1 H, -OH), 7.61 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.60~7.40 (m, 10 H, Ar-H)	3360, 3180 (OH)

2 結果と考察

2.1 9-置換 9-(2-プロモメチルフェニル)フルオレン誘導体 [1] および 9-[2-(ヒドロキシアリル)フェニル]-9-フルオレン誘導体 [2] の合成

このたびとり上げた誘導体 [1] は、対応する 9-置換 9-(*o*-トリル)フルオレン誘導体 [3] を CCl₄ 中、少量の過酸化ベンゾイル (BPO) 存在下 *N*-ブロモスクシンイミド (NBS と略記する) と反応させて合成した (図式 1)。

つぎに誘導体 [2] としては、下記の 4 種をとり上げた (図式

2)。すなわち、化合物 [2a] は、2-プロモベンジルアルコールにブチリチウムを作用させたのち、フルオレノンと反応させて合成した。つぎに、2-プロモベンジルブロミドから 2-プロモベンジルマグネシウムブロミドを調製し、この Grignard 試薬にそれぞれアセトン、エチルメチルケトン、およびジエチルケトンを用いて、1-(2-プロモフェニル)-2-メチル-2-プロパノール [4]、1-(2-プロモフェニル)-2-メチル-2-ブタノール [5]、および 3-(*o*-プロモベンジル)-3-ペンタノール [6] を合成した。ついで [4]、[5]、および [6] のヒドロキシル基をエチルマグネシウムブロミドにより保護し、さらに金属リチウムで臭素-リチウム交換を行い、それぞれにフルオレノンと作用させて 9-[2-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル]-9-フルオレノール [2b]、9-[2-(2-ヒドロキシ-2-メチルブチル)フェニル]-9-フルオレノール [2c]、および 9-[2-(2-ヒドロキシ-2-エチルブチル)フェニル]-9-フルオレノール [2d] を合成した。一例として [2b] の合成経路を示す (図式 3)。

得られた誘導体 [2] の融点、収率 (フルオレノンからの)、

Table 2 Synthesis of spirofluorene derivatives [7]~[11]

Compd.	mp (°C)	Yield (%)	¹ H-NMR(CDCl ₃): δ (ppm)	IR(KBr): cm ⁻¹
[7]	108~110	67	5.48 (s, 2 H, 3-CH ₂ -), 6.58 (d, 1 H, 7-H), 7.60 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.90~7.40 (m, 9 H, Ar-H)	
[8]	155~156	58	4.06 (s, 2 H, 3-CH ₂ -), 5.17 (s, 2 H, 1-CH ₂ -), 6.48 (d, 1 H, 5-H), 7.90 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.60 (m, 9 H, Ar-H)	
[9]	187~189	84	5.90 (s, 2 H, 1-CH ₂ -), 6.50 (d, 1 H, 5-H), 7.84 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.90~7.60 (m, 9 H, Ar-H)	1720(C=O)
[10]	150~152	60	3.14 (t, 2 H, <i>J</i> =7 Hz, 4-CH ₂ -), 3.50 (t, 2 H, <i>J</i> =7 Hz, 3-CH ₂ -), 6.39 (d, 1 H, 8-H), 7.82 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.90~7.60 (m, 9 H, Ar-H)	1710(C=O)
[11]	112~114	63	4.07 (s, 2 H, -CH ₂ -), 6.80 (d, 1 H, 7-H), 7.92 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 7.02~7.80 (m, 9 H, Ar-H)	1750(C=O)

Scheme 4

¹H-NMR および IR データを表 1 にまとめた。

2.2 誘導体 [1] からの塩基によるスピロフルオレン誘導体の生成

化合物 [1a] は、室温において 2'-CH₂Br 基と 9-OH 基との立体障害が主な原因で、その配座平衡は ap 側に大きく傾いていることが知られている (ap/sp=3.9/1)¹⁷⁾。この [1a] をジオキサン-水中で加熱還流すると、容易にスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-フルオレン] [7] が得られた。これは図式 4 に示すように、劣勢配座 sp 体が分子内 SN2 反応により臙 HBr するとして説明できる。

同様に、9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-ヒドロキシメチルフルオレン [1b] や 9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-フルオレンカルボン酸 [1c] をジオキサン-水中で加熱還流すると、それぞれスピロ[イソクロマン-4, 9'-フルオレン] [8] およびスピロ[イソクロマン-4, 9'-フルオレン]-3-オン [9] が得られた。また、9-アセチル-9-(2-ブロモメチルフェニル)フルオレン [1d] に 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン (以下 DBU と略記する) を作用させてスピロ[テトラリン-1, 9'-フルオレン]-2-オン [10] が、9-(2-ブロモメチルフェニル)フルオレン-9-カルボン酸メチル [1e] にフェニルリチウムを作用させてスピロ[インダン-1, 9'-フルオレン]-2-オン [11] が得られた (図式 5)。

得られたスピロフルオレン誘導体 [7]~[11] の融点、収率、¹H-NMR および IR データを表 2 にまとめた。

2.3 誘導体 [2] からの分子内脱水によるスピロフルオレン誘導体の生成

化合物 [2a] を酢酸中、臭化水素酸と 1 時間加熱還流したところ、スピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-フルオレン] [7] が得られた。このものは、さきに [1a] をジオキサン-水中で加熱還流して得られたものと一致した。つぎに [7] に CCl₄ 中ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド (BTMA Br₃) を Na₂HPO₄・12H₂O 存在下、加熱して反応¹⁸⁾させたところ、イソベンゾフラン環の 3 位が酸化されたスピロ[イソベンゾフラン-1(3H)-

Scheme 5

9'-フルオレン]-3-オン [12] が高収率で得られた。このさい、酸化剤として濃硝酸 (*d*=1.38) を用い、[7] の酸化を試みたところ、フルオレン環の 2 位のニトロ化された 2'-ニトロスピロ[イソベンゾフラン-1(3H), 9'-フルオレン]-3-オン [13] が得られた (図式 6)。

化合物 [2b] を酢酸に溶かし、少量の濃硝酸を加えて室温で一昼夜かきまぜるか、または数分間加熱還流すると、スピロ[3, 3-ジメチルイソクロマン-1, 9'-フルオレン] [14] が得られた。また [2b] を酢酸中、臭化水素酸と 2 時間加熱還流したところ、スピロ[2, 3-ジメチルインデン-1, 9'-フルオレン] [15] と少量のスピロ[3-メチルナフタレン-1(2H), 9'-フルオレン] [16] が得られた。さらにまた、[2b] を酢酸中、臭化水素酸と 30 分間加熱還流したのち、メタノールを作用させると、スピロ[2, 2-ジメチル-3-メトキシインダン-1, 9'-フルオレン] [17] が得られ、この [17] をヨウ化水素酸で還元するとスピロ[2, 2-ジメチルインダン-1, 9'-

18) BTMABr₃ を用いる環状エーテルの酸化ラクトン化が、著者らにより報告されている。S. Kajigaeshi, H. Kawamukai, S. Fujisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 2585(1989).

フルオレン] [18] が得られた。

化合物 [2c] は、同じくこの酢酸溶液に濃硫酸を加えて室温で一昼夜かきまぜると、スピロ[3-エチル-3-メチルイソクロマン-1,9'-フルオレン] [19] を与えた。また、[2c] を酢酸中、臭化水素酸と2時間加熱還流させると、スピロ[2,3-ジメチルナフタレン-1(2*H*),9'-フルオレン] [20] が得られた。なお [20] は、ジオキサン中 Pd-C を触媒として水素により還元すると、スピロ[2,3-ジメチルテトラリン-1,9'-フルオレン] [21] となる。

さらに化合物 [2d] の酢酸溶液に濃硫酸を加えて室温で一昼夜かきまぜると、スピロ[3,3-ジエチルイソクロマン-1,9'-フルオレン] [22] が得られ、また [2d] を酢酸中、臭化水素酸と2時間加熱還流すると、スピロ[2-メチル-3-エチルナフタレン-1(2*H*),9'-フルオレン] [23] が得られた。

以上、得られた生成物は、それぞれの元素分析値やスペクトルデータから構造を確認した(図式7)。表3にこれらのスピロフルオレン誘導体 [12]~[23] の融点、収率、¹H-NMR および IR スペクトルデータを示す。

2.4 [2b], [2c] および [2d] からのスピロフルオレン誘導体 [14]~[23] の生成機構の考察

化合物 [2b], [2c] および [2d] から酸触媒による閉環でスピロフルオレン誘導体 [14]~[23] が得られるときの考え得る反応機構を図式8にまとめた。

すなわち、まず化合物 [2b] の硫酸による脱水は、このものの sp 体から容易に起こって [14] が与えられる。[14] のプロトン化体 [A] の環内 CH₂ から脱プロトン後開環 (E2) [あるいは先に [A] が開環したのち環内 CH₂ からの脱プロトン (E1)] すれば [B] が得られる。[B] の9位 OH がプロトン化したのち、オレフィン電子がこの9位炭素を攻撃して脱水素環化すれば、カルボニウムイオン [C] となる。[C] は、より安定なカルボニウムイオン [D] へ転位したのち、脱プロトンして生成物 [15] を与える。他方、オキソニウムイオン中間体 [A] からの脱プロトン開環の方向として、[A] の CH₂R¹ から脱プロトン後開環 (E2) [あるいは先に [A] が開環したのち側鎖 CH₂R¹ から脱プロトン (E1)] してオレフィン中間体 [E] を経る経路も考えられる。[E] から、[B] の場合と同じように、プロトン化、脱水環化してカルボニウムイオン [F] が生成し、さらに脱プロトンすれば [16] となる。なお、さきのカルボニウムイオン [C] はメタノールが存在すれば、メトキン体 [17] となり、さらにこの

[17] は、ヨウ化水素酸により炭素-酸素結合が切断されて [18] となる。

同様な機構で化合物 [2c] および [2d] から、酸により、それぞれ [19], [22] が、さらに [20], [23] が与えられる反応の説明が図式8に示すように可能である。[20] は、水素により接触還元すれば [21] となる。

3 実 験

¹H-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。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 9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-ヒドロキシメチルフルオレン [1b]

9-ヒドロキシメチル-9-(*o*-トリル)フルオレン¹⁰⁾ (0.4 g, 1.4

19) 西田晶子, 渡辺茂樹, 藤崎静男, 原 宏, 梶返昭二, 日化, 1983, 1148.

Table 3 Synthesis of spirofluorene derivatives [12]~[23]

Compd.	mp (°C)	Yield (%)	¹ H-NMR(CDCl ₃) : δ (ppm)	IR(KBr) : cm ⁻¹
[12]	216~218	94	8.08 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.83 (m, 10 H, Ar-H)	1750(C=O)
[13]	223~224	77	8.30 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~8.10 (m, 9 H, Ar-H)	1770(C=O) 1520, 1330(NO ₂)
[14]	165~167	80	1.44 (s, 6 H, 2-CH ₃), 3.13 (s, 2 H, 4-CH ₂ -), 6.44 (d, 1 H, 8-H), 7.62 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.40 (m, 9 H, Ar-H)	
[15]	108~109	40	1.35 (s, 3 H, 2-CH ₃), 2.20 (s, 3 H, 3-CH ₃), 6.57 (d, 1 H, 7-H), 7.74 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.68~7.40 (m, 9 H, Ar-H)	1630(C=C)
[16]	123~125	5	1.94 (s, 3 H, 3-CH ₃), 2.70 (s, 2 H, 2-CH ₂ -), 6.43 (s, 1 H, 4-H), 6.54 (d, 1 H, 8-H), 7.82 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.64~7.66 (m, 9 H, Ar-H)	1650(C=C)
[17]	125~127	8	0.82 (s, 3 H, 2-CH ₃), 0.97 (s, 3 H, 2-CH ₃), 3.72 (s, 3 H, 3-OCH ₃), 4.97 (s, 1 H, 3-H), 6.58 (d, 1 H, 7-H), 7.66 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.80 (m, 9 H, Ar-H)	
[18]	117~119	39	1.91 (s, 6 H, 2-CH ₃), 3.15 (s, 2 H, 3-CH ₂ -), 6.54 (d, 1 H, 7-H), 7.67 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.40 (m, 9 H, Ar-H)	
[19]	130~132	84	0.96 (t, 3 H, 3-CH ₂ CH ₃), 1.37 (s, 3 H, 3-CH ₃), 1.76 (q, 2 H, 3-CH ₂ CH ₃), 3.10 (two d, 2 H, J=14 Hz, 4-CH ₂ -), 6.40 (d, 1 H 8-H), 7.57 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.30 (m, 9 H, Ar-H)	
[20]	127~129	50	0.62 (d, 3 H, J=8 Hz, 2-CH ₃), 1.94 (s, 3 H, 3-CH ₃), 2.98 (q, 1 H, J=8 Hz, 2-H), 6.40 (s, 1 H, 4-H), 6.76 (d, 1 H, 8-H), 7.65 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 7.00~7.50 (m, 9 H, Ar-H)	
[21]	120~122	84	0.92 (d, 3 H, J=8 Hz, 2-CH ₃), 1.03 (d, 3 H, J=8 Hz, 3-CH ₃), 1.56 (m, 1 H, 2-H), 2.88 (m, 3 H, 3-H and 4-CH ₂ -), 6.34 (d, 1 H, 8-H), 7.66 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.80~7.40 (m, 9 H, Ar-H)	
[22]	141~143	74	0.92 (t, 6 H, 2-CH ₂ CH ₃), 1.70 (q, 4 H, 2-CH ₂ CH ₃), 3.10 (s, 2 H, 4-CH ₂ -), 6.40 (d, 1 H, 8-H), 7.58 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.70 ~7.30 (m, 9 H, Ar-H)	
[23]	127~128	78	0.77 (d, 3 H, J=8 Hz, 2-CH ₃), 1.10 (t, 3 H, 3-CH ₂ CH ₃), 2.18 (q, 2 H, 3-CH ₂ CH ₃), 2.78 (q, 1 H, J=8 Hz, 2-H), 6.43 (s, 1 H, 8-H), 7.68 (d, 2 H, 4'-H and 5'-H), 6.60~7.52 (m, 9 H, Ar-H)	

mmol) の四塩化炭素溶液 (20 ml) に NBS (0.25 g, 1.4 mmol) と少量の BPO を加えて, 1 時間加熱還流した。放冷後, スクシンイミドを濾別して, 溶媒を留去し, 残留物を石油ベンジンから再結晶した。無色結晶, 0.3 g (55%), mp 142~144°C。

¹H-NMR(CDCl₃) : 1.80(1 H, s, 9-CH₂OH), 3.42(2 H, s, -CH₂Br), 3.88 (2 H, s, 9-CH₂OH), 7.84(2 H, d, 4-H and 5-H), 7.97(1 H, d, 6'-H), 7.0~7.5(9 H, m, H_{arom})

分析値 C 69.16%, H 4.77%

C₂₁H₁₇BrO としての

計算値 C 69.05%, H 4.69%

3.2 9-[2-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル]-9-フルオレノール [2b]

誘導体 [2] の合成の代表例として [2b] の合成について述べる。

氷冷下, 窒素気流中で, 臭化エチル (2.18 g, 20 mmol) の乾燥エーテル溶液 (20 ml) とマグネシウム (0.49 g, 20 mmol) を 1 時間かきまぜて, エチルマグネシウムブロミドを調製した。ついで, これに 1-(2-ブロモフェニル)-2-メチル-2-プロパノール [4] (4.50 g, 20 mmol) の乾燥エーテル溶液 (40 ml) を加えてかきまぜた。さらに, これにリチウム片 (0.28 g, 40 mmol) を加えて 10 時間加熱還流したのち, フルオレノン (3.00 g, 17 mmol)

の乾燥ベンゼン溶液 (30 ml) を加えた。放冷後, 反応混合物を塩化アンモニウム水溶液中に注ぎ, エーテルで抽出した。水洗, 無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を留去し, 残留物をクロロホルムから再結晶した。無色針状結晶, 3.60 g (74%), mp 190~195°C (スペクトルデータは表 1 参照)。

分析値 C 83.42%, H 6.43%

C₂₂H₂₂O₂ としての

計算値 C 83.06%, H 6.71%

3.3 スピロ[イソベンゾフラン-1,9'-フルオレン] [7]

9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-フルオレノール [1a] (0.50 g 1.5 mmol) をジオキサン (10 ml), 水 (2 ml) の混合溶媒中で, 3 時間加熱還流した。放冷後, 反応混合物を冷水中に注ぎ, 析出した結晶を濾別, 乾燥したのち, メタノールから再結晶した。無色板状結晶, 0.27 g, (67%), mp 108~110°C。

分析値 C 88.65%, H 5.23%

C₂₀H₁₄O としての

計算値 C 88.86%, H 5.22%

3.4 スピロ[イソクロマン-4,9'-フルオレン] [8]

3.3 に述べた同様の手順で 9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-ヒドロキシメチルフルオレン [1b] から [8] を得た。無色板状結晶, 収率 58%, mp 155~156°C。

Scheme 8

分析値 C 88.41%, H 5.42%

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ としての

計算値 C 88.70%, H 5.67%

3.5 スピロ[イソクロマン-4,9'-フルオレン]-3-オン[9]

3.3 に述べた同様の手順で 9-(2-ブロモメチルフェニル)-9-フルオレンカルボン酸 [1c] から [9] を得た。淡黄色柱状結晶，収率 84%，mp 187~189°C。

分析値 C 84.32%, H 4.81%

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ としての

計算値 C 84.54%, H 4.73%

3.6 スピロ[テトラリン-1,9'-フルオレン]-2-オン[10]

9-アセチル-9-(2-ブロモメチルフェニル)フルオレン [1d] (1.50 g, 4 mmol) の乾燥ベンゼン溶液 (40 ml) に DBU (0.91 g, 6 mmol) を加え，5 時間加熱還流した。反応混合物に希塩酸を加え溶液を酸性にしたのち，ベンゼンで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち，溶媒を留去し，残留物をエタノールから再結晶した。

無色板状結晶，0.70 g (60%)，mp 150~152°C。

分析値 C 89.40%, H 5.45%

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ としての

計算値 C 89.16%, H 5.44%

3.7 スピロ[インダン-1,9'-フルオレン]-2-オン[11]

窒素気流下，プロモベンゼン (0.88 g, 5.6 mmol) の乾燥エーテル溶液 (15 ml) とリチウム (0.10 g, 14 mmol) を 1 時間加熱還流して，フェニルリチウムを調製した。これに，9-(2-ブロモメチルフェニル)フルオレン-9-カルボキシメチル [1e] (1.10 g, 2.8 mmol) の乾燥エーテル溶液 (15 ml) を加え，1 時間かきまぜた。反応混合物に希塩酸を加え加水分解したのち，ベンゼンで抽出した。水洗，無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち，溶媒を留去し，残留物をエタノールから再結晶した。淡黄色板状結晶，0.50 g (63%)，mp 112~114°C。

分析値 C 89.57%, H 5.29%

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$ としての

計算値 C 89.34%, H 5.00%

3.8 スピロ[イソベンゾフラン-1(3*H*), 9'-フルオレン]-3-オン [12]

スピロ[イソベンゾフラン-1(3*H*), 9'-フルオレン][7] (0.60 g, 2.2 mmol), BTMA Br₃ (1.74 g, 4.4 mmol), リン酸一水素二ナトリウム・12 水 (3.15 g, 8.8 mmol) を四塩化炭素 (20 ml), 水 (10 ml) に溶解させ, 46 時間加熱還流した。放冷後, 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて未反応の BTMA Br₃ を分解し, ジクロロメタンで抽出した。有機層にエーテルを加え無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち, 溶媒を留去し, 残留物を石油ベンゼンから再結晶した。無色板状結晶, 0.59 (94%), mp 216~218°C。

分析値 C 84.27%, H 4.27%

C₂₀H₁₂O₂ としての

計算値 C 84.49%, H 4.25%

3.9 2'-ニトロスピロ[イソベンゾフラン-1(3*H*), 9'-フルオレン]-3-オン [13]

[7] (1.60 g, 5.8 mmol) に濃硝酸 (*d*=1.38, 25 ml) を加え, 水浴上で 6 時間加熱かきまぜた。放冷後, 反応混合物を冷水中に注ぎ析出した結晶を濾別, 水で数回洗浄したのち, 減圧乾燥し, 石油ベンゼンから再結晶した。淡黄色結晶, 1.30 g (77%), mp 222~224°C。

分析値 C 73.13%, H 3.55%, N 4.42%

C₂₀H₁₁NO₄ としての

計算値 C 72.95%, H 3.37%, N 4.25%

3.10 スピロ[3,3-ジメチルイソクロマン-1,9'-フルオレン] [14]

9-[2-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル]-9-フルオレノール [2b] (2.00 g, 6.1 mmol) の水酢酸溶液 (80 ml) に濃硫酸 (1 ml) を加えて, 室温で一夜かきまぜた。ついで, 反応混合物を冷水中に注ぎ, 析出した結晶を濾別, 乾燥したのち, メタノールから再結晶した。無色針状結晶, 1.50 g (80%), mp 165~167°C。

分析値 C 88.58%, H 6.71%

C₂₃H₂₀O としての

計算値 C 88.43%, H 6.45%

3.11 スピロ[2,3-ジメチルインテン-1,9'-フルオレン] [15] およびスピロ[3-メチルナフタレン-1(2*H*), 9'-フルオレン] [16]

[2b] (6.60 g, 20 mmol) の水酢酸溶液 (300 ml) に 47% 臭化水素酸 (10 ml) を加え, 2 時間加熱還流した。放冷後, 冷水中に注ぎ析出した結晶を濾別, 水洗, 乾燥したのち, 石油エーテルを展開剤としたアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。第一留分 [15] 無色板状結晶, 2.30 g (40%), mp 108~109°C。

分析値 C 94.14%, H 6.12%

C₂₃H₁₈ としての

計算値 C 93.84%, H 6.16%

第二留分 [16] 無色柱状結晶, 0.30 g (5%), mp 123~125°C。

分析値 C 93.73%, H 6.03%

C₂₃H₁₈ としての

計算値 C 93.84%, H 6.16%

3.12 スピロ[2,2-ジメチル-3-メトキシインテン-1,9'-フルオレン] [17]

[2b] (6.60 g, 20 mmol) の水酢酸溶液 (300 ml) に 47% 臭化

水素酸 (10 ml) を加え, 30 分間加熱還流した。放冷後, 冷水中に注ぎ析出した結晶を濾別, 乾燥したのち, 石油エーテルで抽出した。水洗, 無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち, 溶媒を留去し, 残留物にメタノールを加え, 10 分間加熱還流した。溶媒を留去し, 残留物を石油ベンゼンから再結晶した。無色柱状結晶, 0.50 g (8%), mp 125~127°C。

分析値 C 88.16%, H 6.68%

C₂₄H₂₂O としての

計算値 C 88.31%, H 6.79%

3.13 スピロ[2,2-ジメチルインテン-1,9'-フルオレン] [18]

[17] (0.40 g, 1.3 mmol), 57% ヨウ化水素酸 (1.20 g, 5.2 mmol) の水酢酸溶液 (20 ml) を 1 時間加熱還流した。放冷後, 冷水中に注ぎ, ベンゼンで抽出した。有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗浄してヨウ素を取り除き, 水洗, 無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち, 溶媒を留去し, 残留物をメタノールから再結晶した。無色板状結晶, 0.15 g (39%), mp 117~119°C。

分析値 C 92.98%, H 7.07%

C₂₃H₂₀ としての

計算値 C 93.20%, H 6.80%

3.14 スピロ[3-エチル-3-メチルイソクロマン-1,9'-フルオレン] [19]

3.10 に述べた同様の手順で 9-[2-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)フェニル]-9-フルオレノール [2c] から [19] を得た。無色板状結晶, 収率 84%, mp 130~132°C。

分析値 C 88.06%, H 6.85%

C₂₄H₂₂O としての

計算値 C 88.31%, H 6.79%

3.15 スピロ[2,3-ジメチルナフタレン-1(2*H*), 9'-フルオレン] [20]

3.11 に述べた同様の手順で [2c] から [20] を得た。無色板状結晶, 収率 50%, mp 127~129°C。

分析値 C 93.68%, H 6.32%

C₂₄H₂₀ としての

計算値 C 93.46%, H 6.54%

3.16 スピロ[2,3-ジメチルテトラリン-1,9'-フルオレン] [21]

[20] (0.45 g, 1.5 mmol) のジオキサン溶液 (15 ml) に, 触媒として Pd-C (0.03 g) を加えて室温で激しくかきまぜながら, 1 週間水素と接触させた。Pd-C を濾別したのち, 溶媒を留去し, 残留物をエタノールから再結晶した。無色柱状結晶, 0.38 g (84%), mp 120~122°C。

分析値 C 92.87%, H 7.13%

C₂₄H₂₂ としての

計算値 C 92.86%, H 7.14%

3.17 スピロ[3,3-ジエチルイソクロマン-1,9'-フルオレン] [22]

3.10 に述べた同様の手順で 9-[2-(2-ヒドロキシ-2-エチルプロピル)フェニル]-9-フルオレノール [2d] から [22] を得た。無色板状結晶, 収率 74%, mp 141~143°C。

分析値 C 88.40%, H 7.28%

C₂₅H₂₄O としての

計算値 C 88.20%, H 7.10%

3.18 スピロ[2-メチル-3-エチルナフタレン-1(2H), 9'-フル
オレン] [23]

3.11 に述べた同様の手順で [2 d] から [23] を得た。無色板状
結晶, 1.40 g (78%), mp 127~128°C。

分析値 C 93.11%, H 6.91%

C₂₅H₂₂ としての

計算値 C 93.12%, H 6.88%

Synthesis of Spirofluorenes Containing *o*-Phenylene Group in Their System†

Shoji KAJIGAESHI*, Masuji YAMAMOTO, Shigeki WATANABE,
Yoshiki HIROKAGA, Akiko NISHIDA and Shizuo FUJISAKI

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University;
Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan*

Several 9-substituted 9-(2-bromomethylphenyl)fluorene derivatives [1] (9-substituents: OH, CH₂OH, COOH, COCH₃, and COOCH₃) were synthesized, and the reaction of [1] with bases gave spirofluorenes containing an *o*-phenylene group in their ring system in good yields. Furthermore, a few 9-[2-(hydroxyalkyl)phenyl]-9-fluorenols [2] (hydroxyalkyl groups: CH₂OH, CH₂C(CH₃)₂OH, CH₂C(CH₃)(C₂H₅)OH, and CH₂C(C₂H₅)₂OH) were prepared, and the corresponding spirofluorenes were obtained from the intramolecular dehydration of [2] by heating in acetic acid. Mechanisms for the formation of these spirofluorenes were also discussed.

† Spirofluorenes. V.