福井大学リポジトリ
UNIVERSITY OF FUKUI REPOSITORY

Syntheses of Methyldibenzofurans

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2011-11-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 毛海, 敬, 大島, 好文, KEUMI, Takashi, OSHIMA, Yoshibumi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/4534

福井大学
工学部　研究報告
第24巻　第1号
昭和51年3月

メチルジベンゾフラン類の合成

毛　海　敬*・大　島　好　文**

Syntheses of Methyldibenzofurans

Takashi KEUMI, Yoshibumi OSHIMA

(Received Oct. 15, 1975)

The synthetic methods of 1-, 2-, and 3-methyldibenzofurans were investigated. 1-Methyldibenzofuran (bp 114-114.5°C/3 mmHg) was synthesized in a 20% total yield from 2-methylcyclohexanone and phenol via four steps. For the synthesis of 2-methyldibenzofuran (mp 44.5-45.5°C), Mayer's method was modefied to obtain it in more good yield. 3-Methyldibenzofuran (mp 64.5-65.5°C) was synthesized in a 38% total yield from 3-chlorocarbonyldibenzofuran via three steps. UV and NMR spectral data of them were measured and discussed.

1. 緒　言

メチルジベンゾフラン (MD) 類は合成中間体として重要な化合物である。著者らは既報[1),2)]で MD 類の反応および物性を扱った。しかし合成法を記さなかったのでここにまとめて報告する。MD の一般合成法としては Mayer[3)] ら[4)] によるo-クロルニトロベンゼンとクレゾール類から，また，Trippett[5)] らによる2-ブロムシクロヘキサノンとクレゾール類からの二方法がある。しかし，これらの方法は 2- および 4-MD を得るには非常に優れた合成法であるが，1- および 3-MDの合成に対しては，両方法共 1- および 3-MD の異性体を生じるため分離しなければならない。従って 1-MD, 3-MD の合成方法としては不適当である。著者らは新たに 2-メチルシクロヘキサノンとフェノールから 1-MD を，ジベンゾフラン-3-カルボン酸から 3-MD を得る合成方法を検討した。2-MD の合成に関しては Mayer らの方法を再検討し改良した。さらに，これまで比較検討されていない 1-, 2-, 3- および 4-MD の UV, NMR スペクトルについても考察したので合わせて報告したい。

2. 実　験

2.1 1-メチルジベンゾフラン (1-MD) の合成

2.1.1 6-メチル-2-フエノキシシクロヘキサノン 〔1〕

2-メチルシクロヘキサノン 40.0g, N-ブロムコハク酸イミド (NBS) 63.7g, 四塩化炭素 500mℓ の混合物を太陽光線照射のもとで30分間煮沸した。冷却，沪過後，沪液を減圧濃縮して得られた残留物を，金属ナトリウム 9.0g フエノール 33.6g ベンゼン 400mℓ から調製したソジウムフエノレートへ添加し，室温で5時間かきまぜた。その後，沪過し，ベンゼン層をアルカリ洗浄，水洗し，溶媒を除去して粗製のメチルフエノキシシクロヘキサノン 45.8g (収率62.9%) を得

*繊維染料学科 **元教官

た。これを減圧蒸留して〔1〕17.2g（bp 106.5～107°C/2mmHg，収率23.6%）を得た。蒸留残渣をアルコールから再結晶して 2-メチル-2-フエノキシシクロヘキサノン〔2〕12.8g（mp69.5～70.5°C，収率17.6%）を得た。

〔1〕の分析値，C76.49%，H7.86%，$C_{13}H_{16}O_2$ としての計算値，C76.44%，H7.90%

IR（Neat）$\nu_{C=O}$ 1720cm^{-1}

〔2〕の分析値，C76.29%，H7.90%

IR(KBr) $\nu_{C=O}$ 1717cm^{-1}

2.1.2 1-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロジベンゾフラン〔3〕

〔1〕10.0g，五酸化リン 50g，リン酸（比重1.70）100mℓ の混合物を 100°C で 3時間加熱した。冷却後，水を加えてエーテル抽出し，溶媒を留去後，減圧蒸留して〔3〕8.5g(bp115～115.5°C/2.5mmHg）を得た。収率 93.2%

〔3〕の分析値，C 83.88%，H 7.58% $C_{13}H_{14}O$ としての計算値，C 83.83% H 7.58%

2.1.3 1-MD

〔3〕20.0g と 5%パラジウム—炭素 10.8gを窒素気流中，230°C で5時間加熱した。冷却後，エーテルで抽出し，溶媒を留去後，減圧蒸留して 1-MD18.5g，（bp 113.5～115°C/3.5mmHg，収率94.0%）を得た。

まったく同様にしてシクロヘキサノンと o-クレゾールから4-メチルジベンゾフランを合成した。

2.2 2-メチルジベンゾフラン（2-MD）の合成

2.2.1 4-メチル-2′-ニトロジフエニルエーテル〔4〕

p-クレゾール 240g，水酸化カリウム 122g，銅粉 1g を加熱（128～130°C）し溶融させ，その融物へo-クロルニトロベンゼン 200g を2回に分け徐々に添加した。添加後，同温度で30分間かきまぜ後，30%水酸化ナトリウム水溶液 1600mℓ 中へ注ぎ，冷却，沪過，水洗して〔4〕の粗製品 276g（mp46～48°C，収率95.2%，文献[4] 86.2%）を得た。エタノール 300mℓ から再結晶して〔4〕の精製品 255g（mp 48～49°C，文献[4] 48～49°C）を得た。

〔4〕の分析値，N 6.00%

$C_{13}H_{11}NO_3$ としての計算値，N 6.11%

IR（KBr），ν_{NO_2} 1525，1352cm^{-1}

2.2.2 4-メチル-2′-アミノジフエニルエーテル〔5〕

鉄粉 256g（純度95.0%），濃塩酸 50mℓ，水 800mℓ の混合物を5分間煮沸させ，〔4〕100g を15分間で添加し30分間煮沸した。さらに〔4〕100g を15分間で添加し，その後5時間煮沸かきまぜた。90°C に冷却し 0.05N-塩酸 300mℓ を15分間で滴下し，放冷して沪過した。沪液へ濃塩酸 600mℓ を加え生じた白色沈殿を沪別し〔5〕の塩酸塩 191g(mp184～186°C，収率93.8%，文献[4] 67%）を得た。希塩酸酸性水溶液から再結晶し〔5〕の塩酸塩の精製品（mp 187～188.5°C）を得た。

〔5〕の分析値，N6.07%

$C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ としての計算値，N 5.94%

IR（KBr），ν_{NH_3Cl} 2800，2570cm^{-1}

2.2.3 2-MD

〔5〕40g，濃硫酸 41.2g，水 558g の 0～3°C 溶液へ 1N-亜硝酸ナトリウム 195.5mℓ を滴下し，調製した〔5〕のジアゾニウム溶液を，濃硫酸 734g 中へ室温で1時間30分を要して滴下し，その後，10時間煮沸還流した。ついで反応混合物を水蒸気蒸留し留出油状物をアルカリ洗浄，水洗して粗製の 2-MD 13g（mp42～43.5°C，収率 38.5%，文献[4] 29%）を得た。メタノールから再結晶して 2-MD の精製品（mp44～45°C）を得る。

2.3 3-メチルジベンゾフラン（3-MD）の合成

2.3.1 3-ジベンゾフラノイルアニリン〔6〕

ジベンゾフラン-3-カルボン酸のクロリド（mp 128～129°C[6]）50g，アニリン 40g，ピリジン 100mℓ の混合物を1時間煮沸し，冷却後，水を加えて生じた沈殿を沪別，水洗して〔6〕57g（mp 238～239°C，収率92%）を得た。アルコールから再結晶して〔6〕の精製品（mp 240～241°C）を得た。

〔6〕の分析値，C79.21%，H 4.54%，N 4.72%

$C_{19}H_{13}NO_2$ としての計算値，C 79.43%，H 4.56%，N 4.88%

IR（KBr），$\nu_{C=O}$ 1655cm^{-1}

2.3.2 3-ホルミルジベンゾフラン〔7〕

〔6〕50g，五塩化リン 37.5g，ベンゼン 200mℓ の混合物を 80～83°C で1時間加熱し，ベンゼンを留去して得られる残留物をエーテル 500mℓ，塩化第一スズ 75g へ塩化水素を5時間通じて得られた透明粘調液中に注ぎ，室温で1時間かきまぜた。一夜放置後，エーテルを留去し，水蒸気蒸留して〔7〕18g（mp 126～127°C，収率53%）を得た。エタノール・水（容量比 3：1）混合溶媒から再結晶して〔7〕の精製品（mp 126.5～127°C）を得た。

〔7〕の分析値，C 79.27%，H 4.02%
$C_{13}H_8O_2$としての計算値，C 79.58%，H 4.11%
IR (KBr)，$\nu_{C=O}$ 1692cm^{-1}

2.3.3 3-MD

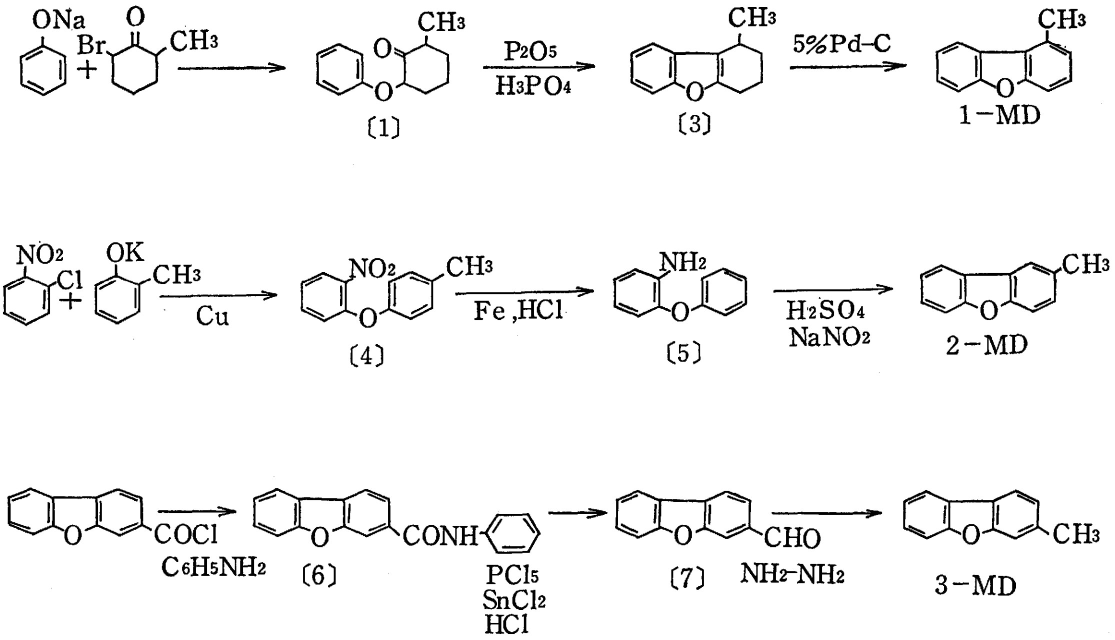
〔7〕18.2g，80%含水ヒドラジン 36.5g，水酸化カリウム 11.5g の混合物を2時間煮沸還流した。ついで冷却管を取はずし内温が 200°C になるまで濃縮し冷却後生じた沈殿を沪別して粗製の 3—MD 13g (mp 64～65°C，収率 78.5%) を得た。エタノール・水 (5:1) 混合溶媒から再結晶し精製品 (mp 64.5～65°C) を得た。

2.4 測 定

IR，UV スペクトルは日立 EPI—S_2 形，EPS—2 形分光光度計を用いて測定した。NMR は日本電子製 JEOLPS—100 形核磁気共鳴装置で内部標準としてテトラメチルシランを用い四塩化炭素中，室温で測定した。

3. 結果と考察

MD 類の合成過程を図1に，元素分析値，スペクトル結果を表1，2に示した。



Scheme 1

Table 1 Characterizations of Methyldibenzofurans

MD	Recryst. Solvent	Mp°C Bp	Elemental Analysis C_f	H_f	C_c	H_c	NMR δ of CH_3
1-MD	—	114—114.5 3mmHg	85.65	5.79	85.69	5.53	2.72
2-MD	MeOH	44.5—45.5	85.49	5.52	85.69	5.53	2.50
3-MD	EtOH.H_2O (5:1)	64.5—65	85.67	5.71	85.69	5.53	2.48
4-MD	MeOH	42.5—43.5	86.11	5.69	85.69	5.53	2.58

Table 2 UV Spectral Data of Methyldibenzofurans in Cyclohexane

MD	C	B	L_a	L_b λ_{max} nm(logε)
1-MD	211.0(4.45)	222.0(4.56) 252.5(4.16)	280.5(4.20)	304.0(3.61)
2-MD	215.0(4.56)	221.5(4.59) 250.7(4.33)	288.5(4.26)	309.0(3.84)
3-MD	214.5(4.55)	221.0(4.59) 251.2(4.34)	290.5(4.29)	Masked
4-MD	212.0(4.47)	222.0(4.55) 252.0(4.29)	286.5(4.21)	304.0(3.71)

1-MD の合成に関しては Trippett[5]，Chatterjea[7] らの報告がある。Trippett は α-ブロムシクロヘキサノンと *m*-クレゾールを出発物として 1-MD と 3-MD の混合物を作り再結晶により両者を分離して得ているが収率は記されていず非常に悪いと予想される。一方，Chatterjea は 2-（ブロムアセチル）ベンゾフランを出発物として 8 工程から全収率 7.3% で合成している。著者らは Trippett の方法を一部改良し，2-メチルシクロヘキサノンと NBS からブロム -2-メチルシクロヘキサノンを調製し，それにソジウムフエノレートを作用させて〔1〕と〔2〕の混合物を得，蒸留によって両者を分離し，〔1〕から〔3〕を経て全収率 20.7%で 1-MD を合成した。

2-MD の合成に関しては Mayer の方法を一部改良した。すなわち，〔4〕合成時に水酸化カリウムの量を増すことにより，また〔5〕合成時に，鉄—酢酸系を鉄—塩酸系へ変ることによりそれぞれの収率を高上させた。その結果，全収率 34.4%で 2-MD を合成でき，文献値（13%）よりはるかに良い結果を得た。

3-MD の合成に関しては Trippett の報告以外に杉井[8] の報告がある。杉井は m-クレゾールから 9 工程を経て全収率 1 %以下という低収率で合成している。著者らは容易に入手しうるジベンゾフラン -3-カルボン酸から Sonn-Müller 反応を応用し 3-ホルミルジベンゾフランを合成し，ついで還元して 3-MD を合成した。ジベンゾフラン -3-カルボン酸クロリドからの通算収率は38.3%である。

以上著者らによる 1-MD，2-MD，3-MD の合成方法は文献のそれらに比べ反応工程，後処理，収率の点でまさり，優利であると考えられる。

ジベンゾフランの電子スペクトルは著者らにより既報[2] でくわしく論じられている。すなわち，最長波長帯は短軸方向に遷移モーメントをもつ酸素原子の関与した $A \rightarrow L_b$ 遷移であり，第二吸収帯は長軸方向に遷移モーメントをもつ主としてジフエニル結合部の関与した $A \rightarrow L_a$ 遷移である。四者の MD 類の電子スペクトル結果を比較すると L_b 吸収帯は 2-MD が，L_a 吸収帯は 3-MD が最も長波長側へシフトし，吸収強度も大きくなっている。このことは著者らの帰属をさらに確証したことになる。一方，MD 類の NMR における各メチルプロトンのケミカルシフトは $1 > 4 > 2 \simeq 3$ の順に低磁場へシフトしている。特に 1 一位のメチルプロトンが非常に低磁場で観察されることは中央フラン環によるよりもむしろ他方のベンゼン環の還電流による反磁性効果のためと考えた方がより妥当であろう。ジベンゾフランは従来考えてきたほど屈曲型の分子構造ではなく，1 — 9 位間は立体的に比較的接近しているものと考えられる。このことは反応性[9] および NMR の核 Overhauser 効果[10] から著者らにより最近確認された。

文　献

(1) 毛海敬，大島好文ら，日化，1974，1708
(2) 毛海敬，大島好文ら，日化，1974，2025
(3) F. Mayer and W. Krieger, Ber., 55B, 1659 (1922)
(4) 黒木正胤，日化，89，527（1968）
(5) S. Trippett, J. Chem. Soc., 1957, 419
(6) 毛海敬，大島好文ら，工化，73，536（1970）
(7) J. N. Chatterjea, J. Indian Chem. Soc., 34, 347 (1975)
(8) Y. Sugii and H. Shindo, J. Pharm. Soc. Japan, 54, 829 (1934)
(9) 毛海敬，大島好文ら，日化，1972，1438
(10) T. Keumi and Y. Oshima, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1065 (1975)