

アルキル- β -ナフトールの合成

隅 田 弘 東 宏 文

The Synthesis of alkyl- β -naphthols.

by

Hiroshi SUDA and Hirofumi HIGASHI

In order to synthesize 6-alkyl-2-naphthols which should be expected to be intermediates of azo dyestuff for synthetic fibre as polypropylene, β -naphthyl ethylether were acylated by the reaction of Friedel Crafts using aluminium chloride and five acyl chlorides, that is, acetyl, propionyl, n-butyryl, n-valeryl and n-caproyl in nitrobenzene.

Then, their carbonyl groups were reduced by the Huang-Minlon method.

The final objects were obtained by boiling them with hydroiodic acid to break the ether bond.

Each process resulted in good yield.

要 旨

ポリプロピレンなど合成せんい用のアゾ染料中間体に利用され得る 6-アルキル-2-ナフトールを合成する目的で β -ナフチルエチルエーテルをアセチル, プロピオニル, n-ブチリル, n-バレリルおよび n-カプロイルの 5 種類のアシルクロライドと塩化アルミニウムとでニトロベンゼン中アシル化し, Huang-Minlon 法によりカーボニル基を還元, 最後にエーテル結合を切断して目的物を得た。各反応段階の収率はかなり良好であった。

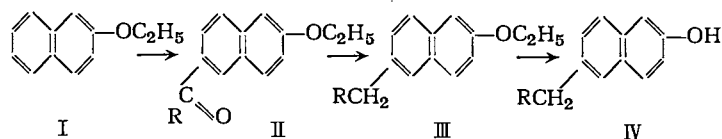
1. 緒 言

フェノールのアルキル化についてはアルキルフェノール類界面活性剤の進歩にともない多くの報告や特許が発表されている。これらの特許報告の中には請求範囲を拡張してナフトールのアルキル化にまで言及しているものもあるが実験例は記載されていない。

ポリエチレン, ポリプロピレンなど極性基を有しない合成せんいをアゾ染料で染色する場合それらの合成せんいと構造の類似性があるアルキル基を核に置換したアゾ染料が有効であることは容易に想像される。アゾ染料の被カップリング成分となるためにはナフトール類においては α あるいは β 位が空いていることが必要である。この様な見地から本研究では β -ナフトールの α 位以外の核にアルキル基を導入することを目的とした。

β -ナフトールを種々のアルキル化剤で処理すると O-アルキル化, α 位のアルキル化もおこり得る。とくに塩基性でのアルキル化では O-アルキル化と α -アルキル化のみがおこなわれることが N.Kornblum¹⁾ らによって報告されている。したがって本研究ではまずヒドロキシル基をエチル化して保護したのちフリーデルクラフト反応すなわち酸性でアルキル化を試みた。アルキル基の導入にはアルキルハライド, アルコール, オレフィンなどによる直接法とアシルハライドによりまずアシル化してのち還元してアルキル化する二段法とが考えられる。前者の方法によるとノルマルアルキル類を

用いても反応の途中に通常異性化がおり²⁾, ノルマルアルキル基を導入することは困難である。これに対して後者の方法ではノルマルアルキル化が可能となる。この方法により β -ナフチルメチルエーテルをアシル化して 6 位にイソバレルル, イソカプロイル, n -ヘプトイル基を導入した報告が Chemical Abstract³⁾に記載されている。原報はインドの雑誌に発表されたもので入手できないため詳細は不明であるが収率は 50~60% のようである。本研究でもこの方法を用い次式の経路で 6- n -アルキル-2-ナフトールを合成した。



I から II にいたる反応はニトロベンを溶媒とし無水塩化アルミニウムを触媒に用い, アシルクロライドとしてアセチル, プロピオニル, ブチリル, バレルル, カプロイルの 5 種類を用い 0°C から 20°C の低温で行った。この反応は温度が非常に影響し反応後の処理の途中でも触媒が残存している時は温度を低く保たないとエーテル結合が切断されてアシル- β -ナフトールが副生し易い。第一表中生成物欄 B はアシル- β -ナフトールの大部分と未反応出発原料のエーテル結合が切断して生じた β -ナフトールとの混合物の重量である。アシル- β -ナフトールと β -ナフトールとの分離は本研究では行わなかったが第 3 図赤外吸収スペクトルによれば β -ナフトールの赤外スペクトルとは明らかに異なり 1680 cm^{-1} に明瞭なカーボニル基の吸収が認められることからアシル- β -ナフトールの生成は間違いない。II から III への還元は Huang-Minlon 法⁴⁾により行なった。収率は良好ではば定量的である。最後の III の脱エチル化は酢酸中濃沃化水素酸と煮沸して行なった。

第 1 表 β -ナフチルエチルエーテルのアシル化

実験 番号	β -ナフチルエ チルエーテル		アシルクロライド			無水塩化アル ミニウム		ニトロセ ン g	反 温 度 °C	反 応 時 間 hr	生 成 物		
	重量g	モル数	種 類	重量g	モル数	重量g	モル数				A		B
											重量g	収 率	重量g
1—1	3.44	0.02	アセチル	1.88	0.024	3.20	0.024	25	0~20	48	2.17	50.6	—
1—2	3.44	0.02	アセチル	1.88	0.024	4.01	0.030	25	0~20	72	2.05	47.8	1.06
1—3	3.44	0.02	プロピル	2.22	0.024	3.20	0.024	25	0~20	72	2.83	62.0	1.02
1—4	5.16	0.03	ブチル	3.33	0.036	4.81	0.036	30	0~20	72	4.78	69.8	1.20
1—5	3.44	0.02	ペンチル	2.55	0.024	3.20	0.024	25	0~20	48	3.53	72.6	0.35
1—6	3.44	0.02	ヘキシル	2.55	0.024	3.20	0.024	25	0~20	72	4.04	83.1	0.05
1—7	3.44	0.02	ヘプシル	2.55	0.024	4.01	0.030	25	0~15	72	3.45	71.0	0.71
1—8	3.44	0.02	オクチル	2.90	0.024	3.20	0.024	25	0~20	72	4.50	87.8	0.56
1—9	5.16	0.03	ノニル	4.34	0.036	4.81	0.036	30	0~20	72	6.62	86.1	0.89
1—10	3.44	0.02	デシル	3.23	0.024	3.20	0.024	25	0~20	72	3.40	63.0	1.22
1—11	5.16	0.03	ウンデシル	4.85	0.036	4.81	0.036	30	0~20	72	7.42	91.5	—

註 生成物 A は 6-アシル-2-ナフチルエーテル B は大部分 6-アシル-2-ナフトールと一部 β -ナフトールの混合物 実験番号 1-1 の生成物 B は油状で結晶しなかった。

第2表 6-アシル-2-ナフチルエチルエーテル

アシル基の 種類	融 点 °C	2,4ジニトロフェ ニルヒドラゾン		
		融 点 °C	N % 分析値 計算値	
アセチル	73.0~74.0	229~230	14.17	14.20
プロピオニル	94.5~95.5	210~210.5	14.07	13.72
ブチリル	77.0~78.0	207~208	13.27	13.26
パレリル	69.5~70.0	202~203	12.95	12.84
カプロイル	69 ~69.5	211.5~212.5	12.67	12.44

第3表 6-アルキル-2-ナフチルエチルエーテルの収率および融点

アルキル 基の種類	収 率 %	融 点 °C	備 考
エチル [*]	62.7	58~59	*エチル-2-
n-プロピル	98.1	59~59.5	ナフトール
n-ブチル	99.0	31~32	m.p95~96°C
n-アミル	88.8	38.5~39	収率20.9%を
n-ヘキシル	94.1	35.5~36.5	副生

第4表 6-アルキル-2-ナフトールの融点, 収率, 元素分析値

アルキル基 の種類	融 点 °C	収 率 %	元 素 分 析			
			C %		H %	
			分析値	計算値	分析値	計算値
エチル	95~96	60	83.95	83.67	7.33	7.02
n-プロピル	96~97	70	84.18	83.83	7.92	7.58
n-ブチル	104~105	95.7	84.03	83.96	8.17	8.05
n-アミル	102~102.5	73.8	84.69	84.07	8.74	8.47
n-ヘキシル	94.5~96	72	83.70	84.16	8.86	8.83

2. 実 験

試 薬

2-ナフチルエチルエーテル β -ナフトールのナトリウム塩水溶液に等モルのジエチル硫酸を反応させ、エタノールより再結晶した融点 37°C のものを用いた。

アシルクロライド n-脂肪酸に 1.5 倍モル量のベンゾイルクロライドを加えて加熱し、アシル交換により揮発性アシルクロライドを蒸溜し再蒸溜せずにそのまま用いた。

2-ナフチルエチルエーテルのアシル化 内容 50 ml の

四ロフラスコに塩化カルシウム管付の空気冷却器, 滴下ロー
ト, 温度計, 攪拌機をセットし, 精製したニトロベンゼン 20
g に無水塩化アルミニウム 3.20 g をとかし氷冷し, ニトロ
ベンゼン 5 g, β -ナフチルエチルエーテル 3.44 g, アシル
クロライド 0.024 モルの混合液をかきまぜながら反応液の温
度が 0°C を超えない程度に徐々に滴下する。滴下が終って

さらに氷冷下 1.5~2 時間かきまぜたのち水浴の温度を徐々に 20°C まで上げる。この温度に保って
反応開始以来全部で 48~72 時間かきまぜる。ついで氷片約 40 g, 希塩酸 20 ml 中へ注意深く混合液
を少量ずつ添加し, エーテル抽出, エーテル溶液を水洗して塩化アルミニウム, 塩酸を除き, エーテ
ルを蒸発させた後約 10 mmHg の減圧下に水蒸気蒸溜を行なってニトロベンゼンを完全に溜出させ
る。減圧水蒸気蒸溜のかわりに減圧蒸溜を行なってもよい。残留物を再びエーテルで抽出し, 5%水
酸化ナトリウム水溶液で洗浄, さらに水洗しエーテルを蒸発させると黄色の結晶が得られる。この結
晶が第1表生成物のAで石油ベンジンから再結晶した。融点, 2,4-ジニトロヒドラゾンの融点お
よび窒素の分析値は第2表に示す通りである。先の水酸化ナトリウム水溶液に抽出される部分は塩酸
々性にして1~2日放置すると結晶Bがえられる。これはアルコール, ベンゼンから再結晶しても
120~130°C の広い融点範囲を示し, 少量の β -ナフトールを含んでいるものと思われる。然しアル

アシルクロライド	沸 点 °C
アセチル	48~51
プロピオニル	77~78.5
n-ブチリル	101~102.5
n-パレリル	125~127
n-カプロイル	150~153

カリに易容なる事、スルファニル酸のジアゾニウム塩とカップリングして赤色の色素を生ずる事および先に述べた赤外吸収スペクトルから大部分はアシル- β -ナフトールであると思われる。

6-アシル- β -ナフチルエーテルの6-アルキル β -ナフチルエーテルへの還元の一般的処法 6-アシル-2-ナフチルエーテル 0.015 モル、水酸化カリウム 1.95 g, トリエチレングリコール 25 ml, 85%ヒドラジンヒドレート 1.5 ml の混合物を1時間加熱還流させた後液温が 175~178°C に上がるまで水を含む液を溜出させる。その後さらに3時間煮沸還流させる。反応液を先の溜出液と一緒にし、希塩酸で中和した後エーテルで抽出、エーテル溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液で洗い、水洗、脱水後エーテルを蒸発させると褐色の結晶がえられる。これをエタノールで再結晶する。収率、融点は第3表に示した。水酸化ナトリウムの抽出液を酸性にすると結晶が得られる場合がある。これは還元途中エーテル結合が切断して6-アルキル- β -ナフトールになったもので、アセチル誘導体還元の際かなり多く生成した。

6-アルキル-2-ナフトール 6-アルキル-2-ナフチルエチルエーテル 0.01 モル, 57%沃化水素酸 0.015~0.020 モル, 酢酸 30~40 ml を混合し, 約 1.5~2 時間加熱煮沸させ生成する沃化エチルを溜去する。反応混合物を水で希釈しエーテルで抽出、水洗して酢酸を除いた後5%水酸化ナトリウム水溶液で数回抽出し、抽出液を塩酸々性にして放置すると目的物の結晶が析出する。粗結晶は石油ベンジンから再結晶する。色は淡黄乃至灰色である。エーテル、ベンゼン、酢酸、アルコールに可溶、第4表に触点、収率、元素分析値を示す。

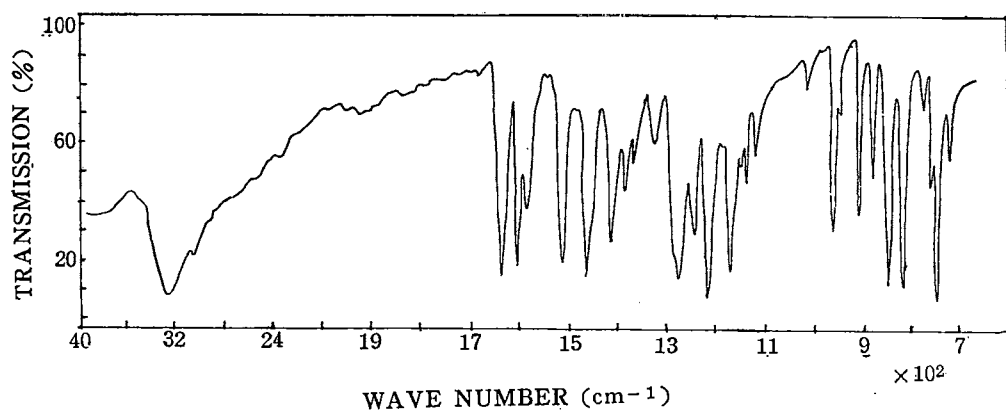
3. 赤外吸収スペクトルおよび考察

各段階生成物の確認および置換基の導入位置をしらべる目的で赤外吸収スペクトルを測定した。いずれも臭化カリウム錠剤法によった。第3図は先にも述べたアシル化の際副生する6-ブチル-2-ナフトールの赤外吸収スペクトルで会合性ヒドロキシル基の 3380 cm^{-1} 付近の吸収と 1687 cm^{-1} の強いカーボニル基の吸収が見られ第1図 β -ナフトール, 第2図 β -ナフチルエチルエーテルとは明らかに異なっている。以下反応の各段階の一例として第4図に6-プロピオニル-2-ナフチルエチルエーテル, 第5図にその還元された6-プロピル-2-ナフチルエチルエーテル, 第6図にその脱エチル化された目的物6-プロピル-2-ナフトールを示す。第5図では 1677 cm^{-1} のカーボニルの吸収が消失しており完全に還元された事を示し, 第6図には 3300 cm^{-1} 付近にヒドロキシルの吸収があらわれている。

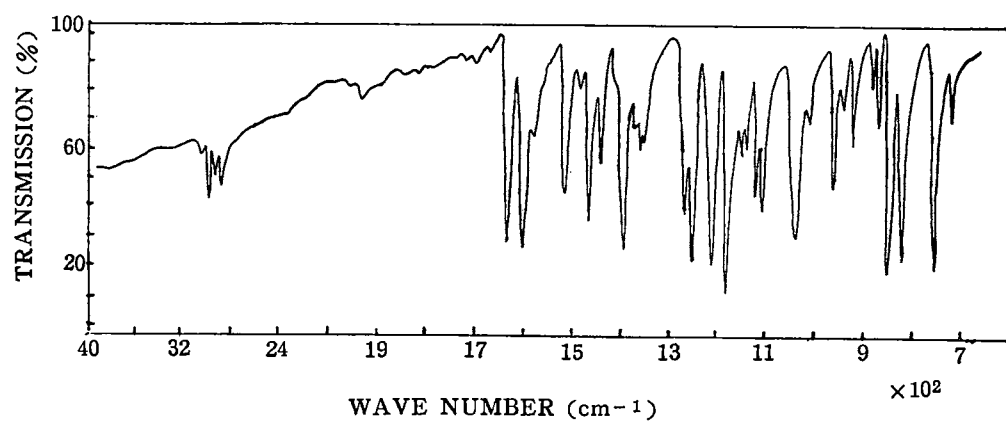
つぎに置換基の位置をスペクトルから確認しようとしたがナフタリン核置換体の赤外吸収に関する文献は少く、鎌田⁴⁾の報告によれば2, 6位の置換基の一方がスルホン酸であるとき 9μ と 9.5μ 付近に吸収があるとしている。第4, 5, 6図に於て 9μ と 9.3μ 付近に吸収が認められるが第2図 β -ナフチルエチルエーテルにも 9μ の吸収があるのでこれだけでは3, 6置換を判定することは困難である。一方 2000 から 1700 cm^{-1} の範囲に弱い若干の吸収が見られ、これはベンゼン核置換に関するものであるが種々の置換位置をもつナフタレン誘導体について比較検討しなければならぬので本研究では赤外吸収による置換位置の判定は断念した。然しながら β -ナフチルエチルエーテルや β -ナフチルアミンに対する陽性試薬である濃硫酸の攻撃では先づ6位にスルホン酸基が導入されるという衆知の事実や先にも引用した A. D. Pishawikar ら²⁾の報告などから考えて6位に置換されているものと考えらる。

収率と反応条件については実験回数が少ないため断定するのは早計であるかもしれないが触媒量については β -ナフチルエチルエーテルに対して1.2倍モル, 1.5倍モルとを比較すると第1表実験番号1-1と1-2, 1-6と1-7から1.2倍モルの方がよく、触媒量を増すとエーテル結合が切れ易い。またアシル基の炭素数が増すにしたがい収率が増加する傾向が見られる。また第一の反応段階で導入

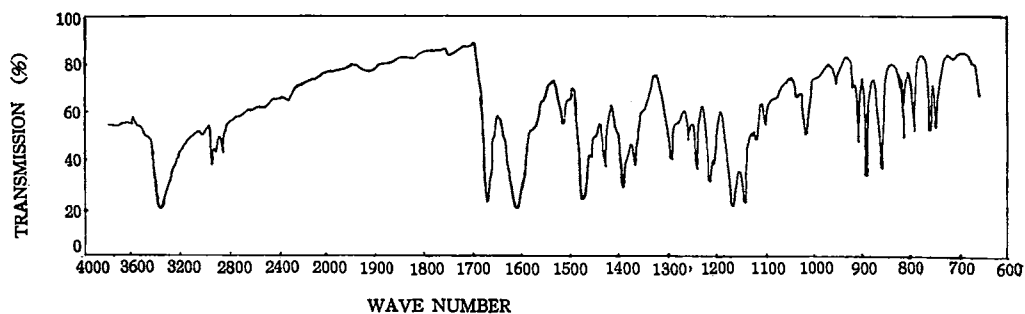
されるアシル基の数は2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾーンの窒素の分析値から1個と断定されるので分子量の測定は省略した。



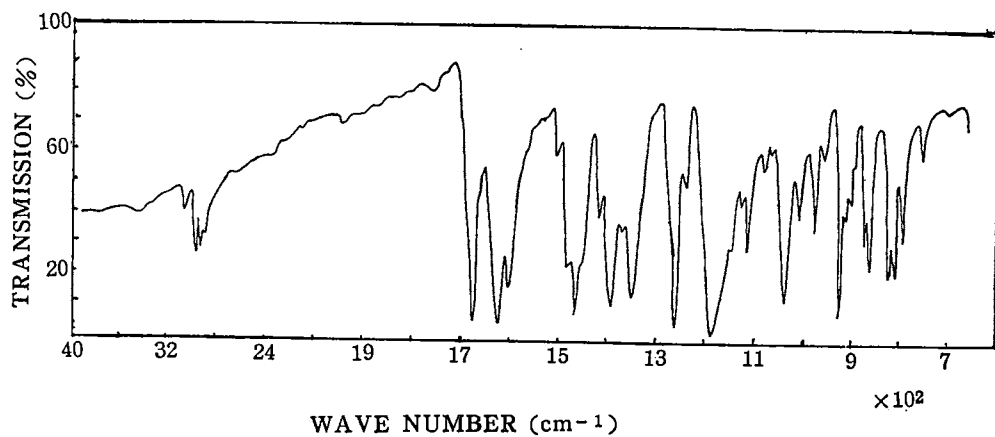
第1図 β -ナフトールの走外吸収スペクトル



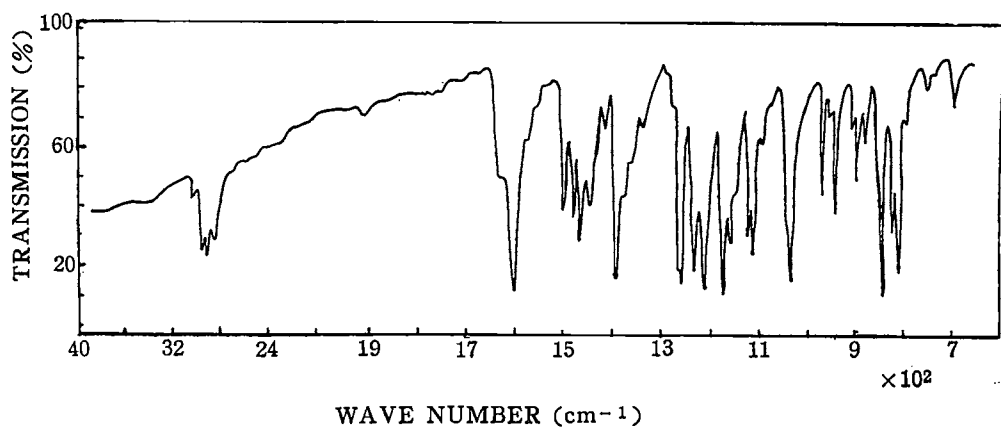
第2図 β -ナフチルエチルエーテルの赤外吸収スペクトル



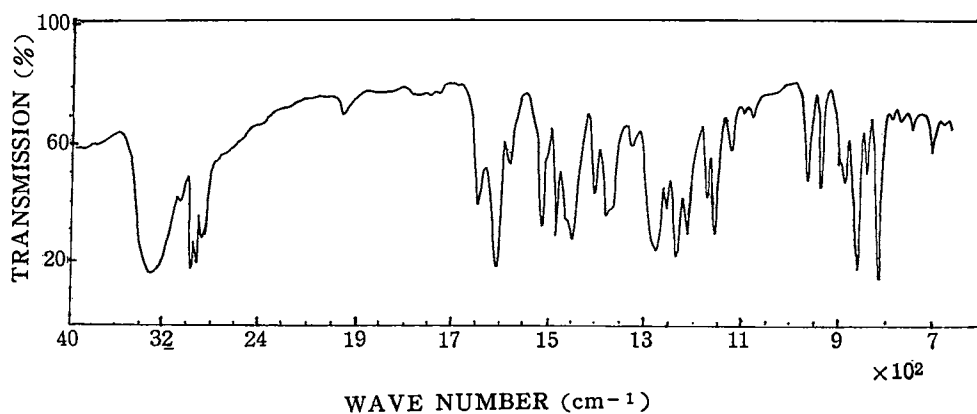
第3図 6-ブチル- β -ナフトールの赤外吸収スペクトル



第4図 6-プロピオニル-2-ナフチルエチルエーテルの赤外吸収スペクトル



第5図 6-プロピル-2-ナフチルエチルエーテルの赤外吸収のスペクトル



第6図 6-プロピル-2-ナフトールの赤外吸収スペクトル

参 考 文 献

- 1) N. Kornblum. et al J. Am. Chem. Soc. 85 1148 (1963)
- 2) 井 本 稔 有機電子論解説 (下) 72頁
- 3) A. D. Pishawikar et al. Indian J. Pharm. 23 294 (1961) Chem. Abst. 57 15022 (1962)
- 4) Huang-Minlon J. Am. Chem. Soc. 68 2487 (1946)
- 5) 鎌 田 仁 分析化学, 598 (1956)

(昭和39年9月15日受付)