[Research Note]

Carboxylation of 2-Naphthol in Kerosene

Takayuki IJIMA, Daisuke TAKAGI, and Tatsuaki YAMAGUCHI*

Dept. of Life and Environmental Science, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology,
2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, JAPAN

(Received May 14, 2007)

Carboxylation of 2-naphthol with carbon dioxide in anisole at high temperature yields 3-hydroxy-2-naphthoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid, which are difficult to synthesize by the Kolbe-Schmitt reaction. The synthesis of 6-hydroxy-2-naphthoic acid by the carboxylation of 2-naphthol with carbon dioxide in kerosene was investigated, in particular the influence of the reaction conditions, such as reaction time and reaction temperature, and the alkali metal cations of the naphthoxides. The yield of all hydroxynaphthoic acids from potassium 2-naphthoxide was higher than that from sodium 2-naphthoxide. Carboxylation of sodium 2-naphthoxide yielded small amounts of 6-hydroxy-2-naphthoic acid, whereas the potassium salt provided high selectivity for 6-hydroxy-2-naphthoic acid. Reaction conditions had little effect on product yield. In the temperature range of 513 K to 573 K, however, the yield of 3-hydroxy-2-naphthoic acid decreased and that of 6-hydroxy-2-naphthoic acid increased with higher temperature. Based on the results of thermal rearrangement and thermal decomposition profile of the product, the dependence of product selectivity on reaction temperature was primarily attributable to the thermostability of the product. This finding indicated that selective synthesis of 6-hydroxy-2-naphthoic acid could be successfully achieved by carboxylation of potassium naphthoxide in kerosene.

Keywords

2-Naphthol, Carbon dioxide, Carboxylation, Kerosene, Thermal rearrangement, 6-Hydroxy-2-naphthoxide

1. 緒 言

二酸化炭素を利用した有機合成反応の代表例の一つである Kolbe-Schmitt 反応¹⁾は、工業的に重要な芳香族ヒドロキシカルボン酸を得るための反応として広く知られている。気-固相反応である従来の Kolbe-Schmitt 反応の問題点として、収率を増加させるためには高温、長時間を要するという点が挙げられる。

著者らの一人山口ら²⁾は、2-ナフトールのアルカリ塩のカルボキシル化を非プロトン性極性溶媒中で行うことにより、353 K という従来の手法と比較して低温で2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が高選択的かつ高収率で得られることを報告した。また、反応が進行しないとされていた無極性溶媒中においてもクラウンエーテル類または非プロトン性極性溶媒を共存させることにより、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が高選択的かつ高収率で得られることを見出している³⁾。非プロトン性極性溶媒やクラウンエーテルがアルカリ金属を補足し、2-ナフトキシドアニオンとなることにより反応性が增大するとともに、最も電子密度の高い位置において反応が生じたと考えられる。さらに著者ら⁴⁾は、低極性溶媒であるアニソール中で2-ナフトールのカリウム塩をカルボキシル化すると、543 K という高温条件下で3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸がそれ

ぞれ39.6, 21.8%の選択率で生成することを報告した。また、平尾らは、フェノールのカルボキシル化において、高沸点の無極性または低極性溶媒を用いると、通常の極性溶媒中での反応とは生成物選択性が異なることを報告している⁵⁾。

本研究では、全芳香族ポリエステルの原料である6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の選択的合成を目的とし、無極性高沸点溶媒であるケロシン中での液相系 Kolbe-Schmitt 反応による2-ナフトールのカルボキシル化を行った。

2. 実験方法

2.1. アルカリ金属-2-ナフトキシドの調製

2-ナフトール 14.4 g (100 mmol) を 1 M-水酸化カリウム水溶液 (1 M = 1 mol · dm⁻³) または 1 M-水酸化ナトリウム水溶液 100 ml に溶解させ、1時間攪拌処理を施した。この水溶液の水分を減圧下にて加熱除去し、脱水後の試料を減圧下、453 K にて12時間保持し、乾燥した。

2.2. 液相系カルボキシル化反応

ケロシン 100 ml に分散・溶解したカリウム2-ナフトキシド、またはナトリウム2-ナフトキシド 10 mmol を内容積 500 ml の上下攪拌式オートクレーブ (日東高圧製, SUS-316) に封入し、二酸化炭素を 3.0 × 10³ kPa まで圧入した。所定の温度まで昇温・保持し、反応させた。反応終了後、反応容器を急冷し、反応混合物はケロシンを減圧除去し、水溶液として回収した。

反応混合物の定量は前報に従い、高速液体クロマトグラフ (HPLC: Shimadzu LC-10AD; カラム: Inertsil ODS-2, 4.6φ ×

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: tatsuaki.yamaguchi@it-chiba.ac.jp

Table 1 Effect of Alkali Metal on the Carboxylation of 2-Naphthoxide

Metal	Temperature [K]	Yield [mol%]	Product selectivity [%]		
			2,1-HNA	3,2-HNA	6,2-HNA
Na	473	8.2	84.1	15.9	0
	513	10.8	4.6	92.6	2.8
K	473	13.0	ND	89.2	10.8
	513	19.0	ND	36.4	63.6

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, time = 6 hours.

2,1-HNA: 2-Hydroxy-1-naphthoic acid.

3,2-HNA: 3-Hydroxy-2-naphthoic acid.

6,2-HNA: 6-Hydroxy-2-naphthoic acid.

250 mm; 移動相: アセトニトリル/水=50/50; 検出波長: 254 nm) を用いて内部標準法にて行った。

2.3. 生成物の熱重量分析

示差熱・熱重量分析装置 (Shimadzu, TGA-51) により熱重量分析測定を行った。ヒドロキシナフトエ酸 15 mg を用いて、前処理することなく、He 流通下 (40 ml/min), 昇温速度 5 K/min の条件下にて 673 K まで昇温した。

3. 実験結果および考察

3.1. 原料のアルカリ金属種が生成物選択率に及ぼす影響

無極性溶媒であるケロシン中ではアルカリ金属の効果が顕著に現れると考え、異なるアルカリ金属塩を原料としてカルボキシル化を行った。Table 1 に原料のアルカリ金属種が収率および生成物選択率に及ぼす影響について示した。ナトリウム塩を原料とした場合と比較すると、カリウム塩を原料とした場合の方が反応温度によらず、収率が高い傾向を示した。また、生成物選択率に着目すると、ナトリウム塩を原料とした場合、473 K では2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が、513 K では3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が主生成物であった。一方、カリウム塩を原料とした場合には2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸は全く得られず、473 K では3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が主生成物として得られた。しかし、513 K では、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は減少し、それに伴って6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率が増加し、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が主生成物として得られた。

溶媒中におけるヒドロキシカルボン酸のアルカリ塩の熱安定性を比較すると、ナトリウム塩はカリウム塩と比較して脱炭酸反応が生じやすいことが報告されている⁶⁾。本稿では、ナトリウム塩を原料とした場合、生成したヒドロキシナフトエ酸が脱炭酸するため、カリウム塩を原料とした場合と比較して収率が低くなったと考えられる。

3.2. 反応時間、反応温度が収率および生成物選択率に及ぼす影響

カリウム 2-ナフトキンドを原料として用いて反応時間、反応温度が収率や生成物選択率に及ぼす影響を検討した。Fig. 1 に反応温度 513 K および 533 K における全ヒドロキシナフトエ酸収率の経時変化について示した。このときの二酸化炭素初期圧は 3.04×10^3 kPa である。反応温度 513 K のときの収率と比較すると、反応温度 553 K のときの収率は低い値となった。また、いずれの反応温度においても全ヒドロキシナフトエ酸収率は反応時間 6 時間において極大値を示した。

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, ○: 513 K, △: 533 K

Fig. 1 Dependence of Yield of Total Hydroxynaphtoic Acid on Reaction Time in the Carboxylation of Potassium 2-Naphthoxide

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, time = 6 hours

Fig. 2 Effect of Reaction Temperature on the Yield of Total Hydroxynaphtoic Acid in the Carboxylation of Potassium 2-Naphthoxide

Fig. 2 に反応時間 6 時間の場合の反応温度が全ヒドロキシナフトエ酸収率に及ぼす影響を示した。513 ~ 573 K の温度域において全ヒドロキシナフトエ酸収率は反応温度の増大に伴い、わずかながら減少傾向を示すことが明らかとなった。太田は⁷⁾、低温で生成するサリチル酸は高温条件下において脱炭酸反応を生起すると報告している。本報では、反応温度を増大させることにより全ヒドロキシナフトエ酸収率が低下したことから、反応過程において生じる脱炭酸反応が収率低下の要因であると考

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, time = 6 hours

□: 2-Hydroxy-1-naphthoic acid

△: 3-Hydroxy-2-naphthoic acid

○: 6-Hydroxy-2-naphthoic acid

Fig. 3 Temperature Dependence of the Distribution of Products in the Carboxylation of Potassium 2-Naphthoxide

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, time = 6 hours

□: 2-Hydroxy-1-naphthoic acid

△: 3-Hydroxy-2-naphthoic acid

○: 6-Hydroxy-2-naphthoic acid

Fig. 4 Variations of Yield of Hydroxynaphthoic Acid Isomers with Reaction Temperature in the Carboxylation of Potassium 2-Naphthoxide

えられる。

Fig. 3に反応時間6時間の場合の反応温度が生成物選択率に及ぼす影響を示した。473～573 Kの温度域ではいずれの反応温度においても、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が生成し、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の生成は確認されなかった。また、反応温度の増大に伴い、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は直線的に減少し、これに付随して6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は増加した。太田ら⁵⁾は、カルボキシル化反応に対する促進効果の高い溶媒では脱炭酸が生じるが、高沸点溶媒を用いると高温領域においてサリチル酸から

-ヒドロキシ安息香酸への転位が優先的に生じることを報告している。ここで、反応温度を変化させたときの各ヒドロキシナフトエ酸収率の変化を**Fig. 4**に示した。3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸収率は反応温度の増加に伴い減少しているが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸収率は反応温度の影響を受けていないことがわかる。これらの結果より、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率の増加は転位反応によるものではなく、ヒドロキシナフトエ酸異性体の熱安定性の違いによることが推測される。

3.3. 生成物の熱安定性

Table 2に2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のカリウム塩を原料として用いて、それぞれ熱転位反応を行ったときの全酸回収率および生成物選択率を示す。2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸カリウム塩の熱転位反応の場合、全酸回収率は反応温度によらず低い値を示した。さらに、反応温度の増加に伴い、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸選択率は低下し、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は増加した。これより、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-

ヒドロキシ-2-ナフトエ酸へと熱転位していることが推察される。3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸カリウム塩の熱転位反応では、酸回収率は反応温度の増加に伴い、著しく減少し、553 Kでは3.5%のみが分解せずに回収された。このときの生成物選択率に着目すると、473, 513 Kにおいてわずかに2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の生成が確認されたが、いずれの条件においても3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が高い値を示した。これより、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸は高温領域において熱転位反応ではなく、脱炭酸を生じし分解が進行しやすいことが推察される。次に、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のカリウム塩を原料とした場合、いずれの条件においても最も高い酸回収率を示し、553 Kにおいても50%を超える酸回収率を示すことが確認された。また、いずれの条件においても6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が高選択的に回収されたことから、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が最も熱安定性の高い異性体であることが示された。この熱転移反応結果は反応温度を変化させたときの実験結果とよく一致する。

ここで、各生成物の熱安定性の違いを比較するため、熱重量分析を行った。**Fig. 5**にHe気流下での2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の熱重量分析の結果を示す。熱分解の開始温度は、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の順に高くなり、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が最も安定であることが確認された。しかし、熱分解速度はほぼ一定であることから、450 K程度から重量減少率は著しく異なることがわかる。これらの結果から高温領域での高選択的な6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成は生成物の熱安定性に起因していることが考えられる。

Table 2 Temperature Dependence of the Distribution of Products in the Rearrangement of Potassium Hydroxynaphthoic Acid

Substrate	Temperature [K]	HNA recovery [mol %]	Product selectivity [%]		
			2,1-HNA	3,2-HNA	6,2-HNA
2,1-HNA-K	473	26.4	84.7	15.3	0
	513	23.5	26.1	25.4	48.5
	553	21.0	0	38.9	61.1
3,2-HNA-K	473	95.6	7.5	92.5	0
	513	72.0	1.8	98.2	0
	553	3.5	0	100	0
6,2-HNA-K	473	98.7	4.6	0	95.4
	513	89.0	4.2	0	95.8
	553	50.8	4.0	0	96.0

Conditions: CO₂ initial pressure = 3.04×10^3 kPa, time = 6 hours.

2,1-HNA: 2-Hydroxy-1-naphthoic acid.

3,2-HNA: 3-Hydroxy-2-naphthoic acid.

6,2-HNA: 6-Hydroxy-2-naphthoic acid.

Sample weight: 15 mg, heating rate: 5 K/min, room temperature to 673 K. He flow rate: 40 ml/min

Fig. 5 Thermogravimetric Analysis of Hydroxynaphthoic Acid under He Atmosphere

4. 結 言

本稿では、低極性高沸点溶媒であるケロシンを用いて、2-ナフトールの液相系カルボキシル化反応を行った。原料のアルカリ金属種を変化させると、同一の反応条件下において生成物選

択率が異なり、ナトリウム塩を原料とした場合には3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が高選択的に得られ、カリウム塩を原料とした場合には従来最も生成しやすいとされる2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が生成せず、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が高選択的に得られた。

ケロシン中でカリウム2-ナフトキシドのカルボキシル化反応を行う際に反応温度を変化させることにより、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸収率を減少させることなく6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率が向上することが明らかとなった。各生成物の熱転位反応の結果および熱分解プロファイルと比較したところ、生成物の熱安定性の違いが従来法での主生成物である2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が生成せず、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が高選択的に生成する要因であると考えられる。

References

- 1) Lindsey, A. S., Jeskey, H., *Chem. Rev.*, **57**, 583 (1957).
- 2) Yamaguchi, T., Nagaoka, N., Takahashi, K., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, (7), 1164 (1989).
- 3) Yamaguchi, T., Nagaoka, N., Takahashi, K., *J. Chem. Research(S)*, 374 (1997).
- 4) Iijima, T., Iwase, T., Yamaguchi, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, (4), 206 (2006).
- 5) Ota, K., Yuji, I., Hirao, I., *Yuki Gousei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **26**, 992 (1968).
- 6) Ota, K., Hirao, I., *Yuki Gousei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **28**, 426 (1970).
- 7) Ota, K., *Yuki Gousei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **31**, 766 (1973).

要 旨

ケロシン中での2-ナフトールのカルボキシル化

飯島 孝幸, 高木 大介, 山口 達明

千葉工業大学工学部生命環境科学科, 275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

これまでの研究において、2-ナフトールのカルボキシル化をアニソール中で行うと、従来の Kolbe-Schmitt 反応では生成されにくい3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸や6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が得られることを見出してきた。ここでは、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の合成を目的とし、ケロシンを用いて2-ナフトールのカルボキシル化を行い、反応温度、反応時間という反応条件およびアルカリ金属種が生成物選択性に及ぼす影響について検討した。

原料のアルカリ金属種を変化させると、ナトリウム塩と比較してカリウム塩の方が収率は高い値を示した。また、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の選択率に着目すると、ナトリウム塩ではわずかに生成したのみであったが、カリウム塩では高選択率を

得ることができた。

カリウム塩を原料とした場合、反応時間、反応温度ともに収率への影響はわずかであることが明らかとなった。一方、反応温度の上昇に伴い3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は減少し、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は増加した。各生成物の熱転位反応および熱分解プロファイルより、生成物の熱安定性の違いが反応温度による生成物選択性の違いの主要な原因であると考えられる。

これらより、ケロシン中で原料としてカリウム塩を用いることにより、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を高選択的に合成できることが明らかとなった。

.....