g を得た。粗製対理論収率 58.3%。メタノール・水の混合溶媒 (1:1) で再結晶して mp 327~328°C (d) の黄色針状結晶を得た (324~325°C)⁴⁾。

分析値 C 62.76%, H 2.73%

$C_{12}H_6O_5$ としての計算値

C 62.61%, H 2.63%

3・14 3,4-ジメトキシナフタル酸無水物

3,4-ジヒドロキシナフタル酸無水物 (mp 326.5~328°C (d)) 3.50 g と無水炭酸カリウム 15.9 g (9.6 モル比) とをよくすりつぶした後 *o*-キシレン 400 ml に加える。沸点でジメチル硫酸 31.8 g を 1 時間おきに 6 回に分けて加える。添加終了後さらに 1 時間還流煮沸する。熱口過後ロ液を減圧濃縮し冷却後同量のメタノールを加え、析出した沈殿をろ過し mp 200~204°C の黄色針状結晶 1.87 g を得た。粗製対理論収率 47.6%。メタノールで再結晶し mp 205.5~206°C の黄色針状結晶 1.17 g を得た。

分析値 C 65.31%, H 3.95%

$C_{14}H_{10}O_5$ としての計算値

C 65.12%, H 3.90%

3・15 3,4-ジエトキシナフタル酸無水物

3,4-ジヒドロキシナフタル酸無水物 (mp 326.5~328°C (d)) 3.50 g と無水炭酸カリウム 15.9 g (7.6 モル比) とをよくすりつぶした後 *o*-キシレン 400 ml に加える。沸点でジエチル硫酸 40.5 g を 1 時間おきに 6 回に分けて加える。添加後さらに 1 時間還流煮沸する。熱口過後ロ液を減圧濃縮し冷却後同量のメタノールを加え、析出した沈殿をろ過して mp 147~151°C の黄色針状結晶 1.03 g を得た。粗製対理論収率 23.9%。メタノールで再結晶して mp 151.0~152.0°C の黄色針状結晶 0.75 g を得た。

分析値 C 66.46%, H 4.74%

$C_{16}H_{14}O_5$ としての計算値

C 67.12%, H 4.93%

3・16 3,4-ジメトキシナフタル酸-*N*-メチルイミド

3,4-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 205.5~206°C) 0.52 g を 5% モノメチルアミン水溶液 20.8 ml に加えて 50°C で 10 分間反応させる。あたたかいうちにろ過し mp 124.5~126°C の黄色針状結晶 0.25 g を得た。メタノールで再結晶し, mp 133.5~134.5°C の黄色針状結晶を得た。一方, ロ液を冷却ろ過し mp 133~135°C の黄色針状結晶 0.16 g を得た。粗製対理論収率 71.7%。

分析値 C 67.09%, H 5.25%, N 4.57%

$C_{15}H_{13}ON$ としての計算値

C 67.36%, H 5.30%, N 4.91%

3・17 3,4-ジエトキシナフタル酸-*N*-エチルイミド

3,4-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 151~152°C) 0.50 g を 5% モノエチルアミン水溶液 20.0 ml (40 倍容量) に加え 50°C で 10 分間反応させる。あたたかいうちにろ過し mp 121.5~122.5°C の黄色針状結晶 0.13 g を得た。粗製対理論収率 23.8%。メタノールで再結晶し mp 121.5~122°C の黄色針状結晶を得た。

分析値 C 68.84%, H 6.07%, N 4.61%

$C_{18}H_{19}O_4N$ としての計算値

C 68.99%, H 6.11%, N 4.47%

一方, ロ液からは mp 108.5~110.0°C の黄色針状結晶 0.26 g が得られた。これをメタノールおよびエタノールで数回再結晶し mp 108.0~108.5°C の黄色針状結晶を得たが, 構造は未決定である。

(1966 年 4 月, 日本化学会第 19 年会発表)

3,6-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成^{*1}

(昭和 43 年 12 月 11 日 受理)

笠井 俊保・姫野 清^{*2}

ナフタリン核の異なるベンゼン環にアルコキシル基を 1 個ずつ有するジアルコキシナフタル酸無水物およびイミド類のうち, 対称的な 3,6-ジアルコキシナフタル酸無水物およびそれらのイミド類を合成した。

これらはすべて文献未載の化合物で, いずれも淡黄色の針状または板状結晶である。有機溶媒には赤紫色蛍光を呈して溶解, モノアルコキシナフタル酸イミド類と同様にアセテート繊維および合成繊維を白色に染めるが, 増白効果はいずれも 4-メトキシナフタル酸-*N*-メチルイミドのそれに比べて低く, 相当する 3-アルコキシナフタル酸イミド類と同程度であった。耐光性はきわめて良好であった。

1 緒 言

アセナフテンを酸化することにより得られるナフタル酸無水物およびそれにアンモニアまたはアミン類を縮合して得られるナフタル酸イミド類はそれらのナフタリン核に電子供与性基を導入す

ることにより強い蛍光を有する。電子供与性基のうち, アルコキシル基をもつものは紫色~青色の蛍光を有し, それらのあるものはアセテート繊維および合成繊維を日光に堅ろうな白色に染め, 蛍光増白剤としてすぐれた性質を有することを知った。

著者らは, すでにナフタリン核にアルコキシル基を 1 個有する 2-, 3- および 4-アルコキシナフタル酸無水物およびそれらのイミド類を合成し, またジアルコキシ体として 3,4-ジアルコキシナフタル酸イミド類を合成し, 化学構造と蛍光との関係のある程度明らかにしている。

*1 この報文を「ジアルコキシナフタル酸誘導体の合成的研究 (第 2 報)」とする。

*2 Toshiyasu KASAI, Kiyoshi HIMENO 東京工業大学工学部合成化学科: 東京都目黒区大岡山。

そこで、ナフタリン核の異なるベンゼン環にそれぞれ1個のアルコキシ基を有するジアルコキシ体のうち、対称型の3, 6-ジアルコキシナフタル酸無水物およびそれらのイミド類を合成し、蛍光、その他の性質について上記モノアルコキシ体、および3, 4-ジアルコキシ体と比較検討した。

2 結果と考察

目的とする化合物はアセナフテンを出発原料として図1のような経路を経て合成した。

図1 3, 6-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成経路
R¹=Me, Et R²=H, alkyl, aryl

アセナフテンを常法により酸化してナフタル酸無水物¹⁾を得、ついで発煙硫酸を用いてジスルホン化し、3, 6-ジスルホナフタル酸無水物²⁾を、さらにアルカリ融解により3, 6-ジヒドロキシナフタル酸無水物³⁾(I)を得た。Iをジメチル硫酸およびジエチル硫酸で処理し、3, 6-ジメトキシナフタル酸無水物(II)および3, 6-ジエトキシナフタル酸無水物(III), mp 249.5~251.5°Cを得た。IよりIIおよびIIIを合成する際、3, 6-ジメトキシナフタル酸ジメチルエステル(IV), mp 143~144°Cおよび3, 6-ジエトキシナフタル酸ジエチルエステル(V), mp 119~120°Cもまた得られる。IVおよびVは加水分解によりIIおよびIIIを生成する。IIおよびIIIとアンモニアおよびアミン類を縮合させ相当するイミド類を合成した。

これらの3, 6-ジアルコキシナフタル酸無水物およびイミド類はいずれも淡黄色の針状あるいは板状結晶で、融点はモノアルコキシナフタル酸イミド類、3, 4-ジアルコキシナフタル酸イミド類に見られるようにO-アルキル基およびN-アルキル基の炭素数の増加にしたがって降下する傾向にある。

これらの化合物の蛍光は、3, 4-ジアルコキシナフタル酸イミド類のそれと異なり溶媒による変化はなかった。蛍光極大波長はモノアルコキシナフタル酸アルキルイミド類にみられるようにN-アルキル基の炭素数の変化には無関係で、O-アルキル基の炭素数の増加にしたがって長波長側に移行することがわかった。

また、モノアルコキシ体とジアルコキシ体とを比較すると、ジアルコキシ体の方が長波長側にあることがわかった。

これらの化合物はモノアルコキシナフタル酸イミド類と同様にアセテート繊維および合成繊維、たとえばポリエステル繊維を白色に染めるが、増白効果はいずれも4-メトキシナフタル酸-N-

表 1

化合物構造式	R ¹	R ²	色・結晶形	融点(°C)	紫外吸収極大* $\lambda(m\mu)$ $\epsilon \times 10^{-4}$		蛍光極大* $\lambda(m\mu)$
	Me	—	淡黄色・針状	290.5 ~292.0	240.5 344	3.72 0.75	427
	Me	H	淡黄色・針状	343.5 ~345.0	236.5 370	4.67 1.06	432
	Me	Me	淡黄色・針状	252.5 ~254.0	240.0 368	5.25 1.48	432
	Me	Et	淡黄色・針状	181.0 ~182.0	240.0 370	4.06 1.07	432
	Me	Pr(n)	淡黄色・針状	153.0 ~154.0	240.0 370	4.22 1.25	432
	Me	Bu(n)	淡黄色・針状	145.0 ~145.5	240.0 367	5.47 1.02	432
	Me	C ₆ H ₅	淡黄色・針状	256.5 ~257.5	236.5 366	5.94 1.48	433
	Me	C ₆ H ₄ -1-Me(p)	淡黄色・針状	253.5 ~254.5	237.0 366	5.90 1.09	433
	Me	C ₆ H ₄ O-Me(p)	淡黄色・針状	251.0 ~252.0	236.5 366	6.99 1.29	433
	Me	—	淡黄色・針状	143.0 ~144.0	242.0 316	4.67 0.72	400

* 溶媒：エタノール

表 2

化合物構造式	R ¹	R ²	色・結晶形	融点(°C)	紫外吸収極大* $\lambda(m\mu)$ $\epsilon \times 10^{-4}$		蛍光極大* $\lambda(m\mu)$
	Et	—	淡黄色・針状	250.5 ~252.0	242.5 315	4.72 0.75	433
	Et	H	淡黄色・針状	262.0 ~263.5	237.5 372	3.01 0.83	435
	Et	Me	淡黄色・針状	198.5 ~199.5	240.5 370	4.70 1.21	435
	Et	Et	淡黄色・針状	146.5 ~147.5	240.0 371	3.88 1.21	433
	Et	Pr(n)	淡黄色・針状	116.5 ~117.5	240.5 372	4.75 1.12	436
	Et	Bu(n)	淡黄色・板状	132.5 ~133.5	241.0 372	4.91 1.36	435
	Et	C ₆ H ₅	淡黄色・針状	210.0 ~210.5	237.5 370	7.73 1.72	436
	Et	C ₆ H ₄ -Me(p)	淡黄色・針状	251.5 ~252.5	237.5 370	7.01 1.36	435
	Et	C ₆ H ₄ -OMe(p)	淡黄色・針状	214.5 ~215.0	237.5 370	6.87 1.53	435
	Et	—	淡黄色・針状	119.0 ~120.0	242.5 320	4.94 1.27	411

* 溶媒：エタノール

メチルイミドのそれに比べて低い。耐光性は増白効果が低いため判定が困難であるが、20時間露光でも黄変はあまり認められなかった。

3 実験の部

3.1 3, 6-ジヒドロキシナフタル酸無水物

文献²⁾にしたがって、3, 6-ジスルホナフタル酸無水物のナトリウム塩 20.00 g を、あらかじめニッケルツボで 190°C に加熱したカセイカリ 134.0 g (23 モル比) に加え、230~250°C で 20 分融解する。ついで氷水 250 ml に加え、濃塩酸 210 ml で酸性

1) C. Graebe, F. Gfeller, *Ber.*, 25, 652 (1892).

2) K. Dziewon'ski, T. Majewicz, L. Schimmer, *Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A.*, 1936, 43~55; *C.*, 106, II, 4213~4214 (1936).

にし生成する沈殿をロ別する。mp 324.0~327.0°C の黄色沈殿 9.00 g を得た。粗製対理論収率 78.5%。希アルコール (1:1) より再結晶して mp 333.5~335.0°C の黄色針状結晶を得た。

分析値 C 63.43%, H 2.64%

$C_{12}H_6O_4$ としての計算値

C 62.62%, H 2.63%

3・2 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物

3,6-ジヒドロキシナフタル酸無水物 (mp 333.5~335.0°C) 6.90 g をアセトン 690 ml (100 倍容量) 中に溶解させ、炭酸カリウム 37.2 g の存在下ジメチル硫酸 (4.5 モル比) と 10 時間還流下かきまぜる。反応後アセトンを追い出し、1% カセイソーダ水溶液 480 ml を加えジメチル硫酸を分解する。口過し、mp 142.0~143.0°C の淡黄色沈殿 6.08 g を得た。粗製対理論収率 67.0% (3,6-ジメトキシナフタル酸ジメチルエステルとして)。アセトンと水との混合溶媒で再結晶し、mp 143.0~144.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 65.38%, H 3.97%

$C_{16}H_{10}O_4$ としての計算値

C 65.27%, H 3.83%

一方、ロ液を塩酸酸性にして生成する沈殿をロ別し、mp 287.0~289.0°C の赤紫色粉末 2.30 g を得た。粗製対理論収率 30.0% (3,6-ジメトキシナフタル酸無水物として)。氷酢酸から再結晶して mp 290.5~292.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 63.17%, H 5.35%

$C_{14}H_{10}O_6$ としての計算値

C 63.15%, H 5.30%

3・3 3,6-ジメトキシナフタル酸ジメチルエステルの加水分解

3,6-ジメトキシナフタル酸ジメチルエステル (mp 142.0~143.0°C) 1.01 g を 1% カセイソーダ水溶液 50 ml (2 モル比) 中に分散させ、1 時間還流する。熱口過し、未反応物をロ別、ロ液を塩酸酸性にした後口過し、mp 288.0~290.5°C の淡黄色粉末 0.75 g を得た。粗製対理論収率 87.0%。氷酢酸より再結晶し、mp 290.5~292.0°C の淡黄色針状結晶を得た。このものは 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物と混融する融点降下を示さず同一物であることを確認した。

3・4 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物

3,6-ジヒドロキシナフタル酸無水物 (mp 331.0~335.0°C) 4.60 g をアセトン 460 ml (100 倍容量) 中に溶解させ、炭酸カリウムの存在下ジエチル硫酸 24 ml (4.5 モル比) と 10 時間還流下かきまぜる。反応後口過し、得られた沈殿を水に溶かし、塩酸酸性にして口過し mp 249.0~251.0°C の淡黄色粉末 5.00 g を得た。粗製対理論収率 88.5% (3,6-ジエトキシナフタル酸無水物として)。氷酢酸で再結晶し mp 250.0~253.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 67.15%, H 5.04%

$C_{16}H_{14}O_6$ としての計算値

C 67.12%, H 4.93%

一方、アセトン母液に水を加え生成する沈殿を口過、mp 186.0~222.0°C の淡黄色粉末 0.72 g を得た。アセトンと水の混合溶媒で再結晶し mp 228.0~241.0°C の淡黄色沈殿を得た。再結晶母液に水を加え mp 117.0~118.5°C の淡黄色沈殿 0.25 g を得た。希酢酸 (1:1) で再結晶し mp 119.0~120.0°C の淡黄色針

状結晶を得た。分析結果より 3,6-ジエトキシナフタル酸ジエチルエステルであった。

分析値 C 66.43%, H 6.65%

$C_{20}H_{24}O_6$ としての計算値

C 66.65%, H 6.71%

3・5 3,6-ジメトキシナフタル酸イミド類の合成

3・5・1 3,6-ジメトキシナフタル酸イミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 290.5~292.0°C) 1.00 g を 5% アンモニア水溶液 50 ml (50 倍容量) に分散させ、オートクレーブ中 100°C で 1 時間かきまぜる。反応後熱口過し mp 338.5~341.0°C の淡かっ色粉末 1.02 g を得た。粗製対理論収率 100%。氷酢酸で再結晶し mp 343.5~345.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 65.19%, H 4.28%, N 5.46%

$C_{14}H_{11}O_4N$ としての計算値

C 65.36%, H 4.31%, N 5.45%

3・5・2 3,6-ジメトキシナフタル酸-N-メチルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~292.0°C) 1.00 g を 5% メチルアミン水溶液 50 ml (50 倍容量) 中に分散させ、約 90°C で 1 時間反応させる。熱口過し mp 252.0~256.5°C の淡黄色粉末 0.98 g を得た。粗製対理論収率 93.0%。氷酢酸から再結晶して mp 252.5~254.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 66.13%, H 4.89%, N 5.15%

$C_{15}H_{13}O_4N$ としての計算値

C 66.41%, H 4.83%, N 5.16%

3・5・3 3,6-ジメトキシナフタル酸-N-エチルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~292.0°C) 1.00 g を 5% エチルアミン水溶液 50 ml (50 倍容量) に分散させ、約 90°C で 1 時間反応させる。熱口過し mp 180.0~183.0°C の淡黄色粉末 0.94 g を得た。粗製対理論収率 85.5%。アルコールで再結晶して淡黄色針状結晶 mp 181.0~182.0°C を得た。

分析値 C 67.41%, H 5.19%, N 4.99%

$C_{16}H_{15}O_4N$ としての計算値

C 67.36%, H 5.30%, N 4.91%

3・5・4 3,6-ジメトキシナフタル酸-N-n-プロピルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~292.0°C) 1.00 g を 5% n-プロピルアミン水溶液 50 ml (50 倍容量) に分散させ、約 90°C で 1 時間反応させる。熱口過し、mp 153.0~154.0°C の黄色結晶 1.02 g を得た。粗製対理論収率 88.0%。氷酢酸で再結晶して mp 153.0~154.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 68.27%, H 6.09%, N 4.81%

$C_{17}H_{17}O_4N$ としての計算値

C 68.21%, H 5.73%, N 4.68%

3・5・5 3,6-ジメトキシナフタル酸-N-n-ブチルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~292.0°C) 1.00 g を 5% n-ブチルアミン水溶液 50 ml (50 倍容量) に分散させ、約 90°C で 1 時間反応させる。熱口過し、mp 144.0~145.0°C の淡黄色結晶 1.02 g を得た。粗製対理論収率 84.0%。メタノールで再結晶し、mp 145~145.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 68.53%, H 5.89%, N 4.67%

$C_{18}H_{19}O_4N$ としての計算値

C 68.99%, H 6.11%, N 4.47%

3・5・6 3,6-ジメトキシナフタル酸-N-フェニルイミド 3,6-

ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 290.5~292.0°C) 0.65 g を氷酢酸 165 ml (250 倍容量) 中に完全に溶解させアニリン 5.80 g (25 モル比) を加えて 1 時間還流下かきまぜる。放冷後口過, mp 251.0~252.0°C の黄金色針状結晶 0.70 g を得た。粗製対理論収率 83.0%。氷酢酸で再結晶し, mp 256.5~257.5°C の淡桃色針状結晶を得た。

分析値 C 72.16%, H 4.67%, N 4.12%

$C_{20}H_{16}O_4N$ としての計算値

C 72.06%, H 4.54%, N 4.20%

3・5・7 3,6-ジメトキシナフタル酸-*N-p*-トリルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~293.0°C) 0.65 g を氷酢酸 165 ml (250 倍容量) 中に完全に溶解させ, *p*-トルイジン 3.21 g (13 モル比) を加え, 1 時間還流下かきまぜる。熱口過し口液を放置後析出する沈殿を口別, mp 236.0~240.0°C の淡黄色針状結晶 0.90 g を得た。粗製対理論収率 112%。氷酢酸で再結晶し, mp 253.5~254.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 73.59%, H 5.30%, N 4.16%

$C_{21}H_{17}O_4N$ としての計算値

C 72.61%, H 4.93%, N 4.03%

3・5・8 3,6-ジメトキシナフタル酸-*N-p*-アニシルイミド 3,6-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 291.0~293.0°C) 0.65 g を氷酢酸 165 ml (250 倍容量) 中に完全に溶解し, *p*-アニシジン 3.10 g (10 モル比) を加え 1 時間還流下かきまぜる。放冷後口過し, mp 246.5~248.5°C の黄色針状結晶 0.82 g を得た。粗製対理論収率 89.5%。氷酢酸で再結晶し mp 251.0~252.0°C の黄緑色針状結晶を得た。

分析値 C 69.68%, H 4.72%, N 3.89%

$C_{21}H_{17}O_4N$ としての計算値

C 69.41%, H 4.72%, N 3.86%

3・6 3,6-ジエトキシナフタル酸イミド類の合成

3・6・1 3,6-ジエトキシナフタル酸イミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 247.5~249.0°C) 0.50 g を耐圧ビン中 10 % アンモニア水溶液 100 ml (200 倍容量) に分散させ, 約 90°C で 2 時間反応させる。冷却口過し, mp 244.0~252.0°C の淡黄色結晶 0.41 g を得た。粗製対理論収率 82.0%。アルコールで再結晶し mp 262.0~263.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 67.07%, H 5.32%, N 5.04%

$C_{16}H_{16}O_4N$ としての計算値

C 67.36%, H 5.30%, N 4.91%

3・6・2 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N*-メチルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 249.5~251.0°C) 0.50 g を 5% メチルアミン水溶液 20 ml (40 倍容量) に分散させ, 約 90°C で 1 時間反応させる。口過し mp 184.5~192.0°C の淡黄色結晶 0.50 g を得た。粗製対理論収率 96.0%。アルコールで再結晶し mp 198.5~199.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 68.01%, H 5.79%, N 4.83%

$C_{17}H_{17}O_4N$ としての計算値

C 68.21%, H 5.73%, N 4.68%

3・6・3 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N*-エチルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 249.5~251.0°C) 0.50 g を 5% エチルアミン水溶液 40 ml (80 倍容量) に分散させ, 約 90°C で 2 時間反応させる。熱口過し, mp 146.0~163.5°C の淡黄色結晶

0.39 g を得た。粗製対理論収率 71.5%。アルコールで再結晶し mp 147.5~148.0°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 68.81%, H 6.06%, N 4.64%

$C_{18}H_{19}O_4N$ としての計算値

C 68.99%, H 6.11%, N 4.47%

3・6・4 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N-n*-プロピルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 248.0~249.0°C) 0.50 g を 5% *n*-プロピルアミン水溶液 40 ml (80 倍容量) に分散させ, 約 90°C で 2 時間反応させる。熱口過し mp 112.5~114.0°C の黄かっ色結晶 0.47 g を得た。粗製対理論収率 82.3%。水とアルコールの混合溶媒 (1:1) で再結晶し mp 116~117°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 69.36%, H 6.47%, N 4.49%

$C_{19}H_{21}O_4N$ としての計算値

C 69.70%, H 6.47%, N 4.28%

3・6・5 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N-n*-ブチルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 249.5~251.0°C) 0.50 g を 5% *n*-ブチルアミン水溶液 40 ml (80 倍容量) に分散させ, 約 90°C で 2 時間反応させる。熱口過し, mp 132.0~134.5°C の淡黄色結晶 0.46 g を得た。粗製対理論収率 77.5%。アルコールで再結晶し, mp 132~133°C の淡黄色板状結晶を得た。

分析値 C 70.27%, H 6.87%, N 4.26%

$C_{20}H_{23}O_4N$ としての計算値

C 70.36%, H 6.79%, N 4.10%

3・6・6 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N*-フェニルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 250.0~253.0°C) 0.65 g を氷酢酸 165 ml (250 倍容量) 中に完全に溶解させ, アニリン 5.30 g (25 モル比) を加え, 1 時間還流下かきまぜる。放冷後沈殿を口別し, mp 194~197°C の淡黄色針状結晶 0.83 g を得た。粗製対理論収率 102%。氷酢酸で再結晶し mp 210~210.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 73.33%, H 5.28%, N 3.98%

$C_{22}H_{19}O_4N$ としての計算値

C 73.12%, H 5.30%, N 3.88%

3・6・7 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N-p*-トリルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 250.0~253.0°C) 0.85 g を氷酢酸 170 ml (200 倍容量) 中に完全に溶解させ, *p*-トルイジン 3.21 g (10 モル比) を加え 2 時間還流下かきまぜる。反応後氷酢酸を追い出し口過する。mp 250.0~251.0°C の淡黄色針状結晶 0.58 g を得た。また口液から mp 249.0~250.5°C の淡黄色針状結晶 0.28 g を得た。合計粗製対理論収率 73.3%。氷酢酸で再結晶し mp 251.5~252.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 73.78%, H 5.72%, N 4.02%

$C_{23}H_{21}O_4N$ としての計算値

C 73.58%, H 5.64%, N 3.73%

3・6・8 3,6-ジエトキシナフタル酸-*N-p*-アニシルイミド 3,6-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 250.0~253.0°C) 0.65 g を氷酢酸 160 ml (250 倍容量) 中に完全に溶解させ, *p*-アニシジン 2.8 g (10 モル比) を加え, 1 時間還流下かきまぜる。反応後氷酢酸を追い出し口過する。mp 208.0~210.0°C の淡黄色針状結晶 0.72 g を得た。粗製対理論収率 81.0%。氷酢酸で再結晶し mp 214.5~215.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 70.96%, H 5.54%, N 3.89%
 $C_{23}H_{21}O_6N$ としての計算値

C 70.57%, H 5.41%, N 3.58%

3・7 合成繊維の染色と染色物の耐光堅口度

3・7・1 染色方法 合成した 3,6-ジアルコキシ体をそれぞれ 3 倍量の分散剤と混和分散させて使用した。0.2% 染, モノゲン 0.5 g/l, 浴比 1:50 になるように染浴を調製し, テトロン布 (タフタ) の染色を 130°C で 1 時間行なった。

染色布の蛍光はいずれも紫青色であった。

染色物の増白度の判定はキセノン標準光源下で視覚により行なった。増白効果は比較基準物質として用いた 4-メトキシナフタ

ル酸-*N*-メチルイミドに比べ, 3,6-ジアルコキシナフタル酸-*N*-アルキルイミド類は劣り, 3,6-ジアルコキシナフタル酸-*N*-アリールイミド類はさらに劣ることがわかった。また 3,6-ジアルコキシナフタル酸無水物については増白効果がわずかに認められる程度であった。

3・7・2 耐光堅口度 耐光堅口度試験にはキセノンフェドメーター (東洋理化学製 XF-1 型) を用い, ブルースケール併置で 20 時間露光した。いずれも黄変はあまり認められなかった。

(1967 年 4 月, 日本化学会第 20 年会発表)

本研究にあたり, ご協力いただきました鶴岡信三教授に感謝いたします。

3,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成^{*1}

(昭和 43 年 12 月 11 日 受理)

笠井 俊保・磯野 重孝^{*2}

ナフタリン核の異なるベンゼン環にアルコキシ基を 1 個ずつ有するジアルコキシナフタル酸無水物およびイミド類の中, 非対称型の 3,5-ジアルコキシナフタル酸無水物およびそれらのイミド類を合成した。

これらはすべて文献未載の化合物で, いずれも淡黄色針状結晶である。有機溶媒には青白色蛍光を呈して溶ける。モノアルコキシナフタル酸イミド類, 3,4- および 3,6-ジアルコキシナフタル酸イミド類と同様にアセテート繊維および合成繊維を白色に染めるが, 増白効果は相当する 3-アルコキシナフタル酸イミド類はもちろん 4-アルコキシナフタル酸イミド類のそれよりもはるかに強い白度を有することがわかった。耐光性も 4-メトキシナフタル酸-*N*-メチルイミドと同様きわめて良好であった。

1 緒 言

アセナフテンを酸化することにより得られるナフタル酸無水物およびそれにアンモニアまたはアミン類を縮合して得られるナフタル酸イミド類はそれらのナフタリン核に電子供与性基を導入することにより強い蛍光を有し, 電子供与性基のうち, アルコキシ基をもつものは紫色～青色の蛍光を有し, それらのあるものはアセテート繊維および合成繊維を日光に堅口な白色に染め, 蛍光増白剤としてすぐれた性質を有することを知った。

著者らは, すでにナフタリン核にアルコキシ基を 1 個有する 2-, 3- および 4-アルコキシナフタル酸イミド類を, また 2 個有する 3,4- および 3,6-ジアルコキシナフタル酸イミド類を合成し, 化学構造と蛍光との関係のある程度明らかにしている。

そこで, ナフタリン核の異なるベンゼン環の非対称位にそれぞれ 1 個のアルコキシ基を有する 3,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類を合成し, 蛍光, その他の性質についてモノアルコキシ体, 3,4- および 3,6-ジアルコキシ体と比較検討した。

2 結果と考察

目的とする化合物はアセナフテンを出発原料として図 1 のような経路を経て合成した。

アセナフテンをニトロベンゼン中クロルスルホン酸を用いてモ

図 1 3,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成経路
 $R^1 = \text{Me, Et}$ $R^2 = \text{Me, Et, Pr}(n), \text{Bu}(n), \text{Ph}$

ノスルホン化し, 5-スルホアセナフテン¹⁾を得, ついで水酢酸中重クロム酸ナトリウム¹⁾で酸化し, 4-スルホナフタル酸無水物を得た。さらに 25% 発煙硫酸中, 70% 発煙硫酸を用いてスルホン化し, 3,5-ジスルホナフタル酸無水物²⁾を得た。ついで, カセイカリを用いて融解し, 3,5-ジヒドロキシナフタル酸無水物³⁾の黄色沈殿を得た。これをアセトン中炭酸カリウムの存在下ジアルキル硫酸を用いて *O*-アルキル化し, 3,5-ジアルコキシナフタル酸無水物すなわち 3,5-ジメトキシナフタル酸無水物, mp 278~281°C および 3,5-ジエトキシナフタル酸無水物, mp 213.5~214.5°C

*1 この報文を「ジアルコキシナフタル酸誘導体の合成的研究 (第 3 報)」とする。

*2 Toshiyasu KASAI, Shigetaka ISONO 東京工業大学工学部合成化学科: 東京都目黒区大岡山。

1) K. Dziewoński & T. Stotyho, *Ber.*, 57, 1531 (1924).
 2) 特許公報, 昭 40-23657.
 3) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta.*, 33, 536 (1950).