2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成^{*1}

(昭和45年5月7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、対称型の2,7-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、黄色、黄緑色の針状、板状または不定形の結晶で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-, 3,5-, 3,6-, 4,5- および 2,5-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4-アルコキシナフタル酸イミド類のそれよりも劣っていた。耐光性はきわめて良好であった。

1 緒 言

ナフタル酸無水物および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。電子供与性基の中、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-, 3,5-, 3,6-, 4,5- および 2,5-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にそれぞれ1個のアルコキシ基を有する対称型の2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類を合成し、対応するモノアルコキシ体、すなわち2-アルコキシナフタル酸イミド類および対称型のジアルコキシ体、すなわち3,6- および 4,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類と比較検討した。

2 結果と考察

目的とする2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類は前報¹⁾同様アセナフテンを出発原料とせず、2,7-ジヒドロキシナフタリンを

図1 2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成経路

^{*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6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。

1) 笠井, 姫野, 工化, 73, 2667 (1970)。

出発原料として図1のような経路を経て合成した。

2,7-ジヒドロキシナフタリンをジアルキル硫酸でO-アルキル化し、2,7-ジアルコキシナフタリンを得、ついで塩化アルミニウムの存在下ジフェニルオキザリイミドクロリドを用いてフリーデル-クラフツ反応を行ない2,7-ジアルコキシアセナフテンキノンを得た。これらキノンの酸化はアルカリを含むエタノール中、過酸化水素水を用いて行なった。重クロム酸ナトリウムによる酸化よりも好収率で目的の2,7-ジアルコキシナフタル酸無水物を得た。

2,7-ジアルコキシナフタル酸無水物とアミン類との縮合によるイミド類の合成の際、水、メタノール溶媒中では目的物を得ることができなかった。これは、2,7-ジアルコキシ体は2-アルコキシ体、2,5-ジアルコキシ体と性質が異なり、このような溶媒中では安定なジカルボン酸のアノモニウム塩となりイミド化反応が進行しないためである。したがって氷酢酸中長時間反応させるか、または別に酢酸のアルキルアノモニウム塩を蒸留して得た適当の留分と反応させることによって目的とする2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類を得ることができた。

表 1

化合物構造式	R	結 晶 形	融 点 (°C)	紫外吸収極大 ^{*1} λ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	蛍光極大 ^{*2} λ (m μ)
	Me	淡黄色針状	335~336	245.5 272 283	4.74 0.44 0.46	413
	Et	無針色状	181.5 ~182.5	226 247 272 283	2.71 6.06 0.57 0.57	410

^{*1} 溶媒: エタノール

^{*2} 励起光: 365 m μ

表 2

化合物構造式	R	結 晶 形	融 点 (°C)	紫外吸収極大 ^{*1} λ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	蛍光極大 ^{*2} λ (m μ)
	H	淡黄色針状	275~276	233 247	3.45 5.07	412
	Me	淡黄色針状	251~252	233 247.5	3.31 4.61	413
	Et	淡黄色針状	208.0 ~208.5	233.5 247.5	3.33 4.79	412
	Pr(n)	淡黄色針状	206.5 ~207.5	233.5 247.5	3.85 5.20	413
	Bu(n)	淡黄色針状	161~162	234 247	3.27 4.70	413
		淡黄色針状	284~285	227 247	3.72 5.05	413

^{*1} 溶媒: エタノール

^{*2} 励起光: 365 m μ

表 3

化合物構造式	R	色 結 晶 形	融 (°C)	紫外吸収極大*1		蛍光極大*2
				λ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$
H	淡黄色 針状	218~219	233 249	3.21 4.95	413
	Me	淡黄色 針状	183~184	232.5 248.5	3.30 4.95	413
	Et	黄緑色 板状	155~156	233 249	3.11 4.88	413
	Pr(n)	淡黄色 板状	142~143	233 249	3.44 4.85	412
	Bu(n)	淡黄色 板状	121.5 ~122.5	233 249	3.14 5.10	412
		無針 針状	230.5 ~231.5	227 249	4.15 5.75	412

*1 溶媒: エタノール

*2 励起光: 365 m μ

これらの表中の化合物は、2,7-ジメトキシナフタル酸無水物のほかはすべて文献未載のものである。色調は淡黄色が大部分で無色、黄緑色のものもあり、結晶形は針状、板状または不定形であった。融点はモノアルコキシナフタル酸イミド類および既報のジアルコキシナフタル酸イミド類にみられるように *O*-アルキル基および *N*-アルキル基の炭素数の増加に従って降下する傾向にある。これら化合物はすべて青紫色の蛍光を有している。

これら 2,7-ジアルコキシ体はモノアルコキシナフタル酸イミド類および既報のジアルコキシナフタル酸イミド類と同様アセテート繊維および合成繊維を白色に染める。増白効果は 2-アルコキシナフタル酸イミド類と同程度であった。3,6-, 4,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類に見られる程、対応するモノアルコキシ体よりも増白効果の上っていないのは 2-位におけるアルコキシル基が蛍光増白力を押えているためであろう。これは 2,5-ジアルコキシナフタル酸イミド類にも見られる現象である。

日光堅牢度は 4-メトキシナフタル酸-*N*-メチルイミドと大差なかった。

3 実験の部

3.1 2,7-ジアルコキシナフタル酸無水物の合成

3.1.1 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物の合成

3.1.1.1 2,7-ジメトキシナフタリンの合成 2,7-ジヒドロキシナフタリン (mp 187°C) (東京化成一級品) 25.0 g をアセトン 1.0 l にとかし、ジメチル硫酸 100 ml (3.5 mol 比) と炭酸カリウム 100.0 g を加え、還流下 5 hr かきまぜる。反応後アセトン 700 ml を留去し、水 1.0 l を加える。生成する沈殿をロ別する。mp 140.5~141.5°C の灰色沈殿 29.5 g を得た。粗製品対理論収率 100%。エタノール-水の混合溶媒で再結晶し、mp 144°C の無色葉状結晶 27.5 g を得た。精製品対理論収率 93.0% (134°C)²⁾。

3.1.1.2 2,7-ジメトキシアセナフテンキノン (2,7-ジメトキシナフタリンとジフェニルオキザリイミドクロリドとの縮合)

文献³⁾に従って合成した。2,7-ジメトキシナフタリン (mp 144°C) 28.0 g (0.15 mol) とジフェニルオキザリイミドクロリド (mp 118.5~119.5°C) 40.0 g (0.15 mol) をベンゼン 400 ml にとかし。塩化アルミニウム 40.0 g (2 mol 比) をベンゼン 40 ml に分散し、これに上記混合物を 75 分間で滴下する。滴下温度は 10

~20°C。一夜放置後 50~60°C で 30 分間加温し反応を完結させる。氷 300 g と濃塩酸 56 ml を加え水蒸気蒸留する。熱口過して mp 257~263°C の黄かっ色沈殿を 43.0 g 得た。粗製品対理論収率 135%。*O*-ジクロルベンゼンで再結晶し、mp 273.5~275.0°C の黄かっ色針状結晶 320 g を得た。精製品対理論収率 89.0% (273°C, 51%)³⁾。

3.1.1.3 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 文献⁴⁾を参照して合成した。2,7-ジメトキシアセナフテンキノン (mp 273.5~275.0°C) 1.00 g をエタノール 100 ml に分散し、4 N カセイソーダ水溶液 31.5 ml を加え、ついで 30% 過酸化水素水 31.5 ml を加える。40~50°C で 1 時間かきまぜる。反応後 2 倍量の水を加えロ別し、ロ液に濃塩酸 20 ml を加え生成する沈殿をロ別する。mp 333~334°C のハダ色沈殿 0.20 g を得た。一方沈殿 (mp なし) は熱水に溶かし (この時溶液は黒紫色になる) 濃塩酸を加え生成する沈殿をロ別する。mp 332~333°C の灰色沈殿 0.60 g を得た。合計粗製品対理論収率 76%。無水酢酸より再結晶し、mp 335~336°C の淡黄色針状結晶 0.76 g を得た。精製品対理論収率 72% (340~344°C)⁴⁾。

分析値 C 65.99%, H 3.92%

C₁₄H₁₀O₅ としての計算値

C 65.12%, H 3.90%

重クロム酸ナトリウムでの酸化は mp 326~329°C, 収率 66% であまり良くなかった。

3.1.2 2,7-ジエトキシナフタル酸無水物の合成

3.1.2.1 2,7-ジエトキシナフタリン 2,7-ジヒドロキシナフタリン (mp 187°C) (東京化成一級品) 25.0 g をアセトン 0.1 l に溶解し、ジエチル硫酸 100 ml (2.9 mol 比) と炭酸カリウム 100.0 g を加え、還流下 5 hr 反応させる。アセトン 700 ml を留去し、水 1.5 l を加え、生成する沈殿をロ別する。mp 103~104°C の灰色沈殿 34.0 g を得た。粗製品対理論収率 100%。エタノールより再結晶し、mp 107~108°C の無色板状結晶 30.3 g を得た。精製品対理論収率 90.0% (104°C)²⁾。

3.1.2.2 2,7-ジエトキシアセナフテンキノン 2,7-ジエトキシナフタリン (mp 106~107°C) 6.50 g (0.03 mol) とジフェニルオキザリイミドクロリド (mp 119~120°C) 8.30 g (0.03 mol) をベンゼン 83 ml にとかし。塩化アルミニウム (2 mol 比) をベンゼン 8.3 ml に分散し、これに上記混合物を 20 分間で滴下する。滴下温度は 10~20°C。一夜放置後 50~60°C で 30 分間加温し反応を完結する。氷 100 g と濃塩酸 10 ml を加え水蒸気蒸留する。熱口過し、mp 138~140°C の黒かっ色沈殿 7.80 g を得た。粗製品対理論収率 96.5%。エタノールで再結晶し、mp 146~147°C の黄かっ色針状結晶 5.65 g を得た。精製品対理論収率 70%。

3.1.2.3 2,7-ジエトキシナフタル酸無水物 2,7-ジエトキシアセナフテンキノン (mp 144.0~145.5°C) 4.05 g (0.015 mol) をエタノール 405 ml (100 倍容量) に溶かし、4 N カセイソーダ 125 ml を加え、ついで 30% 過酸化水素水 125 ml を加える。40~50°C で 1 hr かきまぜる。反応後 2 倍量の水を加えロ別する。ロ液に濃塩酸 100 ml を加え生成する沈殿をロ別する。mp 172~173°C のハダ色沈殿 3.83 g を得た。粗製品対理論収率

2) S. N. Chakravarti, V. Pasupati, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1859.3) H. Staudinger, H. Goldstein, E. Schlenker, *Helv. Chim. Acta.*, 4, 342 (1921).4) D. H. R. Barton, P. De Mayo, G. A. Morrison, H. Ristrick, *Tetrahedron*, 6, 48 (1959).

90.0%。エタノールより再結晶し mp 182.5~183.5°C の無色針状結晶 2.00 g を得た。精製品対理論収率 47.0%。

分析値 C 67.25%, H 5.03%

C₁₆H₁₄O₅ としての計算値

C 67.12%, H 4.93%

3・2 2,7-ジアルコキシナフタル酸イミド類の合成

3・2・1 2,7-ジメトキシナフタル酸イミド類の合成

3・2・1・1 2,7-ジメトキシナフタル酸イミド 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332.0°C) 0.78 g (0.03 mol) を氷酢酸 155 ml に分散させ、ついで酢酸アンモニウム 16.2 g (70 mol 比) を加え、還流下 30 hr かきまぜる。反応後放冷し沈殿をロ別する。mp 324~325°C のハダ色沈殿 0.10 g を得た (未反応物)。さらに放冷し mp 273~286°C のハダ色沈殿 0.13 g を得た。反応母液に水 50 ml を加え生成する沈殿をロ別し mp 256~259°C の暗赤色沈殿 0.44 g を得た。粗製品対理論収率 57%。水で抽出し mp 273~274°C のハダ色沈殿 0.18 g を得た。水より再結晶し mp 275~276°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 65.80%, H 4.16%, N 5.60%

C₁₄H₁₁O₄N としての計算値

C 65.35%, H 4.31%, N 5.45%

3・2・1・2 2,7-ジメトキシナフタル酸-N-メチルイミド 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332.0°C) 0.78 g (0.003 mol) と別に酢酸メチルアンモニウムを蒸留して得た留分 (bp 170~180°C) 5 ml と還流下 (bp 175°C) 2 min 反応させる。放冷後沈殿をロ別し水で洗う。mp 250°C の黄色沈殿 0.81 g を得た。粗製品対理論収率 100%。氷酢酸ついで水より再結晶し mp 251~252°C の淡黄色針状結晶 0.61 g を得た。精製品対理論収率 75.0%。

分析値 C 66.41%, H 4.74%, N 5.45%

C₁₅H₁₃O₄N としての計算値

C 66.41%, H 4.83%, N 5.45%

3・2・1・3 2,7-ジメトキシナフタル酸-N-エチルイミド 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332°C) 0.50 g (0.002 mol) と別に酢酸エチルアンモニウムを蒸留して得た留分 (bp 160°C) 3.0 g と還流下 (bp 160~170°C) で 2~3 min かきまぜる。沈殿をロ別し水洗する。洗液と反応母液を合し減圧下で濃縮し塩酸を加えて沈殿をロ別する。mp 188~194°C の黄緑色沈殿を 0.30 g 得た。粗製品対理論収率 55%。酢酸エチルついでベンゼンで再結晶し mp 208.0~208.5°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 66.58%, H 5.19%, N 5.14%

C₁₆H₁₆O₄N としての計算値

C 67.36%, H 5.30%, N 4.91%

3・2・1・4 2,7-ジメトキシナフタル酸-N-n-プロピルイミド 2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332.0°C) 0.80 g (0.003 mol) を氷酢酸 155 ml (約 200 倍容量) 中に分散させ、100% n-プロピルアミン 6.15 g (35 mol 比) を加え還流下 (bp 128°C) 10 hr かきまぜる。反応後ろ過し、ろ液を蒸発乾固する。mp 188~199°C の黒かっ色物質 0.88 g を得た。粗製品対理論収率 100%。5% n-プロピルアミン水溶液で処理し熱ろ過する。mp 201~203°C の不溶解物 0.67 g を得た。エタノールから再結晶し、mp 206.5~207.5°C の淡黄色針状結晶 0.46 g を得た。精製品対理論収率 51.0%。一方ろ液に濃塩酸を加え沈殿をロ別し

mp 324~326°C の未反応原料 0.13 g を得た。

分析値 C 68.72%, H 5.86%, N 4.84%

C₁₇H₁₇O₄N としての計算値

C 68.21%, H 5.73%, N 4.68%

3・2・1・5 2,7-ジメトキシナフタル酸-N-n-ブチルイミド

2,7-ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332.0°C) 0.78 g (0.003 mol) を氷酢酸 78 ml (100 倍容量) 中に分散させ、100% n-ブチルアミン 5.50 g (25 mol 比) を加え、10 hr 還流下かきまぜる。減圧下濃縮し黒色粘稠物質を得ベンゼンで再結晶し mp 150~154°C の黒色物質 0.61 g を得た。粗製品対理論収率 64.5%。アセトン-リグロインついでメチルエチルケトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶し、mp 161~162°C の淡黄色針状結晶 0.26 g を得た。精製品対理論収率 21.5%。

分析値 C 68.78%, H 6.18%, N 4.57%

C₁₈H₁₉O₄N としての計算値

C 68.99%, H 6.11%, N 4.47%

3・2・1・6 2,7-ジメトキシナフタル酸-N-フェニルイミド 2,7-

ジメトキシナフタル酸無水物 (mp 330.5~332.0°C) 0.52 g (0.002 mol) を氷酢酸 50 ml (100 倍容量) に分散させ、アニリン 4.65 g (25 mol 比) を加え、還流下 2 hr かきまぜる。反応後蒸発乾固し得られた灰色物質をメタノールで再結晶し、mp 281~283°C の淡黄色針状結晶を 0.46 g 得た。粗製品対理論収率 66%。メタノールよりさらに再結晶し mp 284~285°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 C 72.85%, H 4.48%, N 3.80%

C₂₀H₁₅O₄N としての計算値

C 72.06%, H 4.54%, N 4.20%

3・2・2 2,7-ジエトキシナフタル酸イミド類の合成

3・2・2・1 2,7-ジエトキシナフタル酸イミド 2,7-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 181.5~182.5°C) 0.56 g (0.002 mol) を氷酢酸 100 ml (約 180 倍容量) 中に分散させ、酢酸アンモニウム 10.8 g (50 mol 比) を加え還流下 30 hr 反応させる。反応後減圧下で濃縮し、濃縮残渣に水を加え沈殿をロ別する。mp 198~205°C のハダ色沈殿 0.50 g を得た。粗製品対理論収率 91.0%。トルエンより再結晶して mp 218~219°C の淡黄色不定形結晶 0.18 g を得た。精製品対理論収率 32.5%。

分析値 C 66.96%, H 5.41%, N 5.16%

C₁₆H₁₅O₄N としての計算値

C 67.36%, H 5.30%, N 4.91%

3・2・2・2 2,7-ジエトキシナフタル酸-N-メチルイミド 2,7-

ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 178~179°C) 0.56 g (0.002 mol) と別に酢酸メチルアンモニウムを蒸留して得た留分 (bp 170~180°C) 2.5 ml (5 倍容量) を還流下 (bp 180°C) 2~3 min かきまぜる。放冷後沈殿をロ別し mp 183~184°C の淡黄色沈殿 0.40 g を得た。粗製品対理論収率 79%。メタノールより数回再結晶し、mp 183~184°C の淡黄色針状結晶 0.35 g を得た。精製品対理論収率 70%。

分析値 C 68.06%, H 5.61%, N 4.89%

C₁₇H₁₇O₄N としての計算値

C 68.21%, H 5.73%, N 4.68%

3・2・2・3 2,7-ジエトキシナフタル酸-N-エチルイミド 2,7-

ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 181.5~182.5°C) 0.86 g

(0.003 mol) を氷酢酸 155 ml に分散させ、100% エチルアミン 4.70 g (35 mol 比) を加え、還流下 (bp 118°C) 10 hr かきまぜる。反応後減圧濃縮 (90°C, 2 mmHg) し、濃縮残渣に水 10 ml を加え沈殿を口別し、mp 134~137°C の淡かっ色沈殿 0.87 g を得た。粗製品対理論収率 93%。メタノールより再結晶し mp 155~156°C の黄緑色板状結晶 0.66 g を得た。精製品対理論収率 70.5%。

分析値 C 68.94%, H 5.98%, N 4.88%

C₁₈H₁₉O₄N としての計算値

C 68.99%, H 6.11%, N 4.47%

3・2・2・4 2,7-ジエトキシナフタル酸-N-n-プロピルイミド

2,7-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 182.5~183.5°C) 0.86 g (0.003 mol) を氷酢酸 90 ml (約 100 倍容量) に分散させ、100% n-プロピルアミン 4.30 g (25 mol 比) を加え、還流下 (bp 118°C) 10 hr かきまぜる。反応後減圧濃縮 (90°C, 2 mmHg) し、濃縮残渣を冷却固化させ水洗し mp 138~141°C の淡黄色沈殿 0.84 g を得た。粗製品対理論収率 87%。ベンゼン-シクロヘキサン (1:1) の混合溶媒より再結晶し mp 142~143°C の淡黄色不定形結晶 0.50 g を得た。精製品対理論収率 46.5%。

分析値 C 69.52%, H 6.46%, N 4.45%

C₁₉H₂₁O₄N としての計算値

C 69.70%, H 6.47%, N 4.27%

3・2・2・5 2,7-ジエトキシナフタル酸-N-n-ブチルイミド

2,7-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 182.5~183.5°C) 0.86 g (0.003 mol) を氷酢酸 90 ml (100 倍容量) に分散させ、100% n-ブチルアミン 5.50 g (25 mol 比) を加え、還流下 (bp 118°C) で 10 hr かきまぜる。反応後減圧濃縮 (90°C, 2 mmHg) し、濃縮残渣を固化させ mp 94~101°C の無色物質 0.86 g を得た。粗製品対理論収率 84.5%。水-メタノールの混合溶媒より再結晶

し、mp 121.5~122.5°C の淡黄色板状結晶 0.40 g を得た。精製品対理論収率 35%。

分析値 C 69.91%, H 6.67%, N 4.16%

C₂₀H₂₃O₄N としての計算値

C 70.36%, H 6.79%, N 4.10%

3・2・2・6 2,7-ジエトキシナフタル酸-N-フェニルイミド 2,7-ジエトキシナフタル酸無水物 (mp 182.5~183.5°C) 0.86 g (0.003 mol) を氷酢酸 90 ml (約 100 倍容量) に分散し、アニリン 1.40 g (5 mol 比) を加え、還流下 (bp 116°C) 2 時間かきまぜる。反応後水を加え口過し mp 104~129°C の無色沈殿 2.37 g を得た。メタノールより再結晶して、mp 178~192°C の無色針状結晶 0.80 g を得た。粗製品対理論収率 74%。さらにメタノールより再結晶して mp 230.5~231.5°C の無色針状結晶を得た。

分析値 C 72.97%, H 5.24%, N 3.86%

C₂₂H₁₉O₄N としての計算値

C 73.11%, H 5.30%, N 3.80%

3・3 合成繊維の染色と染色物の耐光堅ロウ度

3・3・1 染色方法 合成した 2,7-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。0.25%, モノゲン 0.5 g/l, 浴比 1:50 になるよう染浴を調製し、テトロン布 (タフタ) の染色を 130°C で 1 時間行なった。

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劣り、無水物はさらに劣ることがわかった。

3・3・2 耐光堅ロウ度 耐光堅ロウ度試験にはキセノンフェドメーター (東洋理化製 XF-1 型) を用い、ブルースケール併置で 40 時間露光した。いずれも黄変はあまり認められなかった。

(1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会発表)