43. 二木 清：長鎖状基を有する化合物の研究（第1報）

高級脂肪酸 α -ナフチルの Fries 転位*

Kiyoshi Futaki: Studies on Compounds containing Long-chain Radicals. I.

Fries Rearrangement of α -Naphthyl Esters of Higher Fatty Acids.

(Research Section, Kyoto Factory, Mitsubishi Paper Mill Co.**)

脂肪酸 α -ナフチルエステルの Fries 転位に関する従来の記載は低級脂肪酸エステルに限られているようで^{1,2)}、高級脂肪酸 α -ナフチルエステルに関しては未だ発表されないようである。筆者は長鎖状基を有する化合物の合成研究の一環として α -naphthyl palmitate 及び stearate の Fries 転位を調べ、且つその反応体から 2 種の誘導体を合成したので報告する。

まず α -naphthol と palmitoyl chloride 又は stearoyl chloride より対応するエステル (I), (II) を作り、その各々について転位剤としてそれぞれ $AlCl_3$ 及び $SnCl_4$ を使用して Fries 転位を調べた。置換位置として OH 基に対し *o*- 及び *p*-位等が考えられるが、実験で得られた hydroxyketone 体は唯一種類のみであつた。即ち hexadecanoyl-1-naphthol (III) は mp 82~83°, octadecanoyl-1-naphthol (IV) は mp 85~86° の物質で共に 2-acyl-1-naphthol であろうと推定する。何れも 2,4-dinitrophenylhydrazine と反応して対応する hydrazone (V), (VI) を形成する。

両転位剤を使用した結果を Table I, II に示す。

Table I. Fries Rearrangement of α -Naphthyl Palmitate

No.	Ester (g.)	Reagent	Reagent/Ester (mol. ratio)	Solvent	Yield of 2-Acyl-1-naphthol (%)
1	3.8	$AlCl_3$	1.2	—	37
2	3.8	$AlCl_3$	1.2	Dioxane	52
3	4.6	$AlCl_3$	1.1	CS_2	72
4	3.8	$SnCl_4$	1.2	—	71
5	3.8	$SnCl_4$	2.1	—	76

Table II. Fries Rearrangement of α -Naphthyl Stearate

No.	Ester (g.)	Reagent	Reagent/Ester (mol. ratio)	Solvent	Yield of 2-Acyl-1-naphthol (%)
1	8.2	$AlCl_3$	1.2	—	37
2	4.1	$AlCl_3$	1.2	Dioxane	44
3	5.0	$AlCl_3$	1.1	CS_2	64
4	4.1	$SnCl_4$	1.2	—	66
5	4.1	$SnCl_4$	2.1	—	66

この結果から高級脂肪酸のエステルになると活潑な運動が困難になるにも拘わらず、溶媒なき場合にも Fries

* 日本薬学会年会で発表 (1953).

** Nagaoka-cho, Otokuni-gun, Kyoto-fu.

1) R. W. Stoughton: J. Am. Chem. Soc. 57, 202 (1935).

2) H. Zimmer: Ber. 85, 585 (1952).

転位を起すことが認められる。特に転位剤として AlCl_3 を使用した場合に溶媒の効果は著しく現われ、その収率が改善される。 SnCl_4 を使用した場合には溶媒なしでもかなり好収率で 2-acyl-1-naphthol を得るが SnCl_4 自体が液体であつて溶媒としての役割をも果している事は見逃せない。更に後者の場合には反応時間が AlCl_3 の場合に比較して遙かに短くて済み、反応後の処理も簡単であるから転位剤としては AlCl_3 より優れているようである。ここに注意すべきは Fries 転位で得られたものが 2-acyl-1-naphthol である事を積極的に証明するには至っていないが、以下に述べる低級脂肪酸 α -ナフチルの Fries 転位から類推してほとんど間違いないものと思われる。即ち低級脂肪酸エステルに関しては既に Stoughton の発表¹⁾があるので、これを追試し Table III の結果を得た。

Table III. Fries Rearrangement of α -Naphthyl Esters

α -Naphthyl ester used	Acyl-naphthol	Yield (%)
Acetate	2-Acetyl	65
	4-Acetyl	3
	2,4-Diacetyl	1
Butyrate	2-Butyryl	51
	4-Butyryl	2
	2,4-Dibutyryl	1
Valerate	2-Valeryl	40
	4-Valeryl	1

低級脂肪酸エステルからは圧倒的に C_2 -acyl 体を得ており、脂肪酸が長くなればそれだけ活潑な運動が困難になり O -置換が起りやすいことが想像される。これら低級 acyl-1-naphthol の塩化第二鉄による呈色反応を調べると 2-acyl 体は緑色、2,4-diacyl 体は紫色を呈し、4-acyl 体は呈色しない。他方、前記 Fries 転位により得られた hexadecanoyl- 及び octadecanoyl-1-naphthol は緑色を現わすので 2-acyl 体の性質に一致する。

2-hexadecanoyl (III), 及び 2-octadecanoyl-1-naphthol (IV) を濃硫酸でスルホン化すれば mp 180~181° の 1-hydroxy-2-hexadecanoylnaphthalenesulfonic acid (VII) 及び mp 183.5~184° の 1-hydroxy-2-octadecanoylnaphthalenesulfonic acid (VIII) が得られた。共に希アルカリに透明に溶解 diethylparamine の存在にて赤血塩酸化を行えば青緑色を呈する。

本研究にあたり貴重な時間をさき御稿閲を賜つた 東大薬学科 落合英二教授、発表の機会を与えられた工場長 莊 素彦氏、終始御鞭撻を戴いた当工場研究課長 大山 泰氏、種々御援助下さつた 阪大薬学科 上尾庄次郎教授、元素分析を担当された 京大薬学科 分析室の諸氏に衷心より感謝する。

実 験 の 部

α -Naphthyl palmitate (I) α -naphthol 28 g を pyridine 40 cc に溶解、palmitoyl chloride 57.6 g を少量宛加える。水浴上加熱 1 時間。これを水 120 cc 中に注入し析出品を濾過、水洗。10% Na_2CO_3 液 120 cc 中に懸濁し 8 分間攪拌後濾取、水洗、1% 酢酸で洗いエタノールより再結晶。mp 61.5~62° の白色針晶、収量 55 g。

α -Naphthyl stearate (II) α -naphthol 14 g, pyridine 28 cc, stearoyl chloride 31.7 g より (I) と同操作で合成。mp 66~67° の白色針晶。 $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 計算値 C 82.0, H 10.2, 実験値 C 81.87, H 10.17。

2-Hexadecanoyl-1-naphthol (III) i) 溶媒なき場合の AlCl_3 による Fries 反応: naphthyl palmitate (I) 3.8 g を 80° にて熔融、 AlCl_3 粉末 1.5 g を少量宛加え 90~100° にて 2 時間、120~130° にて 1.5 時間加熱。反応物に濃塩酸 4 cc と水 6 cc の混液を加え沸騰水浴上で 10 分間攪拌、放冷、結晶を濾取、水及び 10 cc のエーテルで洗いアセトンより再結晶。mp 82~83° の青緑色螢光を有する淡黄色鱗片品 1.4 g を得。 $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 計算値 C 81.67, H 9.94, 実験値 C 81.49, H 9.64。本物質のアセトン溶液はアルコール性 FeCl_3 により緑色を呈す。又 diazonium 塩とカップリングして色素を形成する。ii) dioxane 中の AlCl_3 による Fries 反応: naphthyl palmitate 3.8 g, 粉末 AlCl_3 1.5 g, dioxane 10 cc を混合し 110~120° に 7 時間加熱後減圧で dioxane を留去し残留物を濃塩酸 8 cc, 水 12 cc の混液に入れ沸騰水浴上 10 分間攪拌、冷後結晶を濾取し水及びメタノールで洗う。アセトンより再結晶。mp 82~83°, 収量 2.0 g。iii) CS_2 中にて AlCl_3 による Fries 反応: naphthyl palmitate 4.6 g, CS_2 20 cc, AlCl_3 1.74 g を混合し還流 2 時間後溶媒を留去、120~130° にて 2 時間加熱、冷後濃塩酸 8 cc, 水 12 cc の混液を加え沸騰水浴上 10 分間攪拌。水 5 cc を追加し結晶を濾取。水、メタノールで洗いアセトンより再結晶。mp 82~83°, 収量 3.3 g。iv) SnCl_4 による Fries 反応 (A): naphthyl palmitate 3.8 g を 80° にて熔融させ SnCl_4 3.12 g を加え 120~130° に 5 分間、130~135° に 20 分

間加熱，反応液を濃塩酸 4 cc，水 6 cc の混液中に入れ沸騰水浴上 10 分間攪拌，冷後水およびメタノールで洗い，アセトンより再結晶。mp 82~83°，収量 2.7 g. v) SnCl_4 による Fries 反応 (B) : naphthyl palmitate 3.8 g, SnCl_4 5.4 g を使用。操作は前記 iv) に同じ。mp 82~83°，収量 2.9 g.

i)~v) に記載した mp 82~83° の結晶を互に混融試験するも融点の降下は認められない。なお i)~v) の 2,4-dinitrophenylhydrazones (後記) は同一融点を示し，混融試験するも融点の降下は認められない。

2-Octadecanoyl-1-naphthol (IV) 操作は前記 (III) と同様。i) 溶媒なき場合の AlCl_3 による Fries 反応 : naphthyl stearate 8.2 g, AlCl_3 3.18 g より，mp 85~86° の螢光を有する淡黄色鱗片晶 3 g を得。C₂₈H₄₈O₂ 計算値 C 81.95, H 10.24, 実験値 C 82.49, H 10.57. 本物質のアセトン溶液はアルコール性 FeCl_3 により緑色を呈す。又 diazonium 塩とカップリングして色素を形成する。ii) dioxane 中にて AlCl_3 による Fries 反応 : naphthyl stearate 4.1 g, AlCl_3 1.59 g, dioxane 10 cc より mp 85~86° の物質 1.8 g を得。iii) CS_2 中にて AlCl_3 による Fries 反応 : naphthyl stearate 5 g, CS_2 20 cc, AlCl_3 1.74 g より mp 85~86° の物質 3.2 g を得。iv) SnCl_4 による Fries 反応 (A) : naphthyl stearate 4.1 g, SnCl_4 3.1 g より mp 85~86° の結晶 2.7 g を得。v) SnCl_4 による Fries 反応 (B) : naphthyl stearate 4.1 g, SnCl_4 5.4 g より mp 85~86° の結晶 2.7 g を得。

i)~v) に記載した mp 85~86° の結晶を互に混融試験するも融点降下は認められない。i)~v) の 2,4-dinitrophenylhydrazones (後記) は同一融点を示し，混融するも融点降下を認めない。

2-Hexadecanoyl-1-naphthol の 2,4-dinitrophenylhydrazones (V) 2-hexadecanoyl-1-naphthol 0.4 g, 2,4-dinitrophenylhydrazine 試液 (2,4-dinitrophenylhydrazine 0.5 g, H_2SO_4 1 cc, アルコールを加えて 30 cc とする) 15 cc を加え水浴上加熱 1 時間後析出物を濾取，アルコールで洗い酢酸エステルより再結晶，mp 150.5~151.5°，赤色結晶。C₃₂H₄₈O₅N₄ 計算値 C 68.3, H 7.5, 実験値 C 68.09, H 7.51.

2-Octadecanoyl-1-naphthol の 2,4-dinitrophenylhydrazones (VI) 2-octadecanoyl-1-naphthol 0.4 g, エタノール 20 cc, 2,4-dinitrophenylhydrazine 試液 (2,4-dinitrophenylhydrazine 0.4 g を濃硫酸 2 cc, 水 3 cc に溶解せしめ 95% エタノール 10 cc を加える) 6 cc を混合，水浴上 1 時間還流，冷後析出物を濾取。95% エタノールと酢酸エステルとの混液より再結晶，mp 148.5~149.5°。C₃₄H₄₈O₅N₄ 計算値 C 69.2, H 7.8, 実験値 C 69.32, H 7.59.

α -Naphthyl acetate, butyrate, valerate の Fries 反応 各エステル 0.1 mol を使用し Stoughton の方法¹⁾に従って実験。結果は Table III 参照。

1-Hydroxy-2-hexadecanoylnaphthalenesulfonic acid (VII) 濃硫酸 (95%) 3 cc 中に攪拌しつつ 2-palmitoyl-1-naphthol 1 g を少量宛加える。次第に発熱して来るが 35° を越えぬようにする。加え終つて暫くすると内容物はほとんど固化。そのまま室温 (25~29°) に 24 時間放置，5% NaOH に透明に溶解すれば 15% Na_2SO_4 液 9 cc (外部より氷，塩で冷却) 中にあけ，結晶を濾取。15% Na_2SO_4 液で 1 回，水 10 cc で 3 回洗う。エタノールより再結晶。mp 180~181°，淡黄白色針状品。収量 1.0 g.

1-Hydroxy-2-octadecanoylnaphthalenesulfonic acid (VIII) 濃硫酸 (95%) 18 cc, 2-stearoyl-1-naphthol 6 g を使用。操作は (VII) に同じ。mp 183.5~184°，淡黄白色針晶。収量 5.9 g.

三菱製紙株式会社京都工場研究課

Summary

Fries rearrangement of α -naphthyl palmitate and stearate was examined and 2-hexadecanoyl-1-naphthol (III), m.p. 82~83°, and 2-octadecanoyl-1-naphthol (IV), m.p. 85~86°, were respectively obtained. Aluminum chloride and stannic chloride were used as the reagent and it was found that a good result could be obtained with the latter reagent without any solvent. 2,4-Dinitrophenylhydrazones (V and VI) and corresponding sulfonic acids (VII and VIII) were obtained as derivatives of (III) and (IV).

(Received December 8, 1953)