生じ、混合ブチレンを使用して製した各種ブチルメタキシロールのトリニトロ置換体は、2,4,6-トリニトロ-5-第二ブチルメタキシロール、2,4,6-トリニトロ-5-第三ブチルメタキシロール、2,4,6-トリニトロメタキシロールの中の二者又は三者の混合物を生ずる。これらのありさまを表示すると第3表となる。

総 括

1. 4-正ブチルメタキシロール、4-第二ブチルメタキシロール、4-第三ブチルメタキシロール、5-第二ブチルメタキシロール、5-第三ブチルメタキシロールを合成しこれらについてトリニトロ置換を行つてその反應生成物を調べた。

2. 純粋の正ブチレン及びイソブチレンを製し、これらをメタキシロールに吸収反應させて得られるブチルメタキシロール及びそのブチルメタキシロールをトリニトロ置換して得られるトリニトロ化合物について検討した。

3. 以上の結果から、著者等の一人がかつて工業的方法によるキシロールムスク製造の際に副生するトリニト

ロメタキシロールの成因について與えた推論を訂正した。

終りに本研究に對しての藤井了堅氏（當工場技術部長理學博士）の協力、並に實驗の一部を擔當した長沖弘和氏に對し謝意を表し、本文の發表を許可された會社當局に對し深謝する。（昭和27年2月19日受理）

参 考 文 献

- 1) 川崎, 有機合成化學, **5**, 49 (昭 23).
- 2) Richard de Capeller, *Helv. chim. Acta*, **11**, 166~172 (1928).
- 3) Dorothy Nightingale, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 101 (1939).
- 4) 中土, 工化, **29**, 29 (1923).
- 5) Burnell, Creusshaw, Jobin, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 575 (1921).
- 6) 太田, 有機化合物合成法, 第2集, 40.
- 7) C. D. Hard, A. R. Goldsby, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1812 (1934).
- 8) 斯波, 江藤, 有機化合物合成法, 第1集, 70.

ベンゾイル・ナフタリンの二、三の新誘導體の合成

Synthesis of Some α -Benzoylnaphthalene Derivatives

永 井 芳 男 ・ 田 邊 正 士*

Yoshio Nagai

Masashi Tanabe

要旨 α -ナフトールと鹽化ベンゾイルとより出發して次の3ケの新化合物を得た。

1-ベンゾイル-2-クロルナフタリン	無色針狀結晶	mp 119~120°C
1-ベンゾイル-2-アミノナフタリン	黃色針狀結晶	mp 165~166°C
1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリン	淡黃色結晶	mp 145~146°C

尙前2者に於て鹽化アルミニウムによるベンズアンスロン環化は認められなかつたが後者に於ては比較的容易に環化生成物が得られた。又、本 α -ベンゾイル・ナフタリン系に於てその2-位に於ける置換基の深色的影響は常則に従う。

β -ナフトールより β -ナフチルベンゾエート(I)を経、1-ベンゾイル-2-オキシナフタリン(II)を合成し、これを原料として1-ベンゾイル-2-クロルナフタリン(III)、1-ベンゾイル-2-アミノナフタリン(IV)、1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリン(V)を合成し、更にこの1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリンの無水鹽化アルミニウムによる環化を試み、4-アセトアミノ・ベンズアンスロン(VI)を生成せしめた。この中、I及びII

の收率並に品質に關しては從來の文献より若干の向上が行われ、III、IV、Vに關しては新化合物のため、收率の向上よりも合成ルートの開拓を主眼とした。

扱、 β -ナフチルベンゾエート(I)の合成は、Wilhelm König¹⁾及びR. W. Carlの方法を參考として β -ナフトールの苛性ソーダ水溶液と鹽化ベンゾイルとより行い、93%の收率で得た。

1-ベンゾイル-2-オキシナフタリン(II)の合成は主としてG. Kränzlein²⁾及びM. Corellの特許に若干の改

*東京大學生産技術研究所

良を施して行つた。所謂、フリース轉位として知られている反應であり、(I)をテトラクロルエタン溶媒中で無水鹽化アルミニウムと反應させるのであるが、原料、溶媒及び無水鹽化アルミニウムの重量比 1:1:1 で、含水エタノールより再結晶というこの方法では、樹脂狀副生物を比較的多量に生じ、目的物の精製が困難となるばかりでなく、收率も低く、不都合な點が多かつた爲、重量比を 2:1:1 に改め、生成物を稀苛性ソーダ水溶液で處理するという方法を案出し、理論的收率で、且相當高純度に目的物Ⅱを得ることが出來た。

1-ベンゾイル-2-クロルナフタリン(Ⅲ)の合成は、文献に見當らなかつた爲、一般のフェノール類の五鹽化磷による鹽素置換反應を參考として、Ⅱを2倍量の五鹽化磷と共に 70°C に熔融、生成物をエタノールより再結晶して無色薄片狀結晶 (mp 119~120°C) を 79% の好收率で得た。鹽素分析を行つて、極めて高純度の 1-ベンゾイル-2-クロルナフタリンであることを確認した。

1-ベンゾイル-2-アミノナフタリン(Ⅳ)の合成も文献に見當らなかつた爲、一般のアミノ化の方法にならつて銅粉を觸媒として原料を 23 倍量のアンモニア水 (28%) と共にオートクレーブ中で 230°C, 70 氣壓, 4 時間反應せしめた。含水エタノール再結晶分として黄色針狀結晶 (mp 111~151°C) を得たが、鹽素分析により未反應鹽素化合物を 51.1% 含有することを認めたので、この生成物を更に同様の方法によつてアミノ化を2回くりかえして、含水エタノール再結晶分として鹽素化合物を含まない黄色針狀結晶 (mp 162~165°C) を 24% の收率で得た。更に含水エタノールより再結晶して美しい黄色針狀結晶 (mp 165~166°C) を得た。極めて高純度の 1-ベンゾイル-2-アミノナフタリンである。

上述の3回のアミノ化では、アミノ化合物の生成する割合は各回共略々一定であるが、各回共4時間で概ね平衡に達し、これ以上時間を費しても反應は殆ど進まなかつた。アンモニア水の量を減らせば反應率も減り、多量のアンモニア水を用いる時は、副生物の生成が著しいことが認められた。

更にこのアミノ化の際の副生物について若干述べる。エタノールより再結晶した時の母液に多量の水を投入して各回共赤褐色固體 (mp >250°C) を得た。ビリジン、エタノール等に易溶で、これはⅢとⅣとからⅦの様なものが生成したのではないかと思われる。又オートクレーブよりとり出したアンモニア水溶液を減壓で濃縮して各回共比較的多量の暗褐色沈澱 (mp >250°C) を得た。ビリジン、エタノールに溶解し、濃硫酸には暗褐色に溶け、

アルカリには褐橙色に溶ける。これは恐らくⅢからⅦの様なもの生成したと思われる。

以上の副生物は何れも鹽素を含有せず、第一の副生物は温度の高い場合に生成する傾向があり、第二の副生物は使用するアンモニア水の量に比例して生成することを認めた。

このアミノ置換反應は銅觸媒を必要とする爲、必然的に鹽化銅アンモニアを生じ、これがⅦなる化合物の生成する原因となり、又脱鹽酸反應である爲に必然的にⅦなる化合物が生成するもので、本反應は相當複雑なものである。この實驗は純粹物質收得の目的を以て行つた爲、收率向上の問題には立ち入れなかつたが、液體アンモニアの使用等の考慮の餘地があり、一段の研究を要すると思われる。

尙、1-ベンゾイル-2-アミノナフタリンは 1-ベンゾイル-2-オキシナフタリンより Bucherer 反應によつて分解なく合成し得ると考えられる。

1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリン(Ⅴ)の合成は、常法によりⅣを氷醋酸と無水醋酸とでアセチル化しエタノール再結晶品として淡黄色結晶 (mp 145~146°C) を 70% の收率で得た。極めて純粋な 1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリンである。

こゝに得られたクロル誘導體(Ⅲ)、アミノ誘導體(Ⅳ)、アセトアミノ誘導體(Ⅴ)は何れも文献未記載の新化合物であり、その構造はⅡとⅥに挟まれた内挿判斷により決定された。何れもベンゼン、エタノール、ビリジン等一般有機溶剤に溶解し、濃硫酸溶液の呈色は三者共橙赤色である。而も尙、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの色を比較するに、Ⅲは無色であり、Ⅱが黄色、Ⅳは黄色であるがⅢより深く深藍色の常識的系列をなしている。

次にⅤの無水鹽化アルミニウムによる縮合は、原料を5倍量の無水鹽化アルミニウムと 140~145°C に加熱熔融して黄褐色固體 (mp 221~223°C) を 5% の收率で得た。ベンゼンより再結晶して美しい微針狀結晶 (mp 222~223°C) を得た。これは次の如き別法即ち 4-オキシ・ベンズアンスロンをアミノ化して 4-アミノ・ベンズアンスロンを得、これを無水醋酸でアセチル化して得た 4-アセトアミノ・ベンズアンスロン³⁾ (mp 223~224°C) と融點が一致し、混融しても融點は變化しなかつたので、純粋な 4-アセトアミノ・ベンズアンスロン(Ⅶ)であることを確認した。エタノール洗滌液から黄橙色結晶 (mp 138~140°C) を得、混融試験により未反應原料であることを認め、又、エーテル不溶分からは黒褐色粉末 (mp >250°C) を得たがこれ以上は追及しなかつた。

鹽化アルミニウムを原料に對し8倍量用いても目的物の收率には變化なく、黒褐色副生物が増加した。Ⅴはかなり安定な化合物で、鹽化アルミニウムを8倍量用い180°Cで反應を行つても尙未反應物を認めたが、目的物は得られず、著量の副生物を生成した。

この環化はⅤの構造決定と共に無水鹽化アルミニウムによる環化の傾向を検討したものであり、收率の向上の問題には觸れなかつた。Ⅴより4-アセトアミノ・ベンズアンスロン(Ⅵ)が生成するという一つの新しい方法の可能性を示すものである。

尙、同一條件でⅢ、Ⅳの環化を試みてあるが、環化並に單離は極めて困難であり、目的物を收得していない。勿論、置換基の影響と思われが、これについては他日に譲る。

實 験 の 部

(1) β-ナフチルベンゾエート(Ⅰ)の合成

1lの四口フラスコを用いて市販β-ナフトール60gを苛性ソーダ水溶液(8.5%)480ccに室温で溶解し、これに市販鹽化ベンゾイル140gを一時に加え、はげしく氣密攪拌する。温度は約70°C附近迄上昇する。このまゝ約3時間攪拌をつづけて室温とした後、白色粉末狀の生成物を濾別し、苛性ソーダ水溶液(5%)1l宛で2回加温洗滌し、更に水で中性まで洗滌して約60°Cで乾燥する。粗製品は白色粉末で收量96g(理論量の93%)、融點105.5~107°Cで次の合成の原料とするに充分な純度を有する。この粗製品を更にエタノール860ccに加熱溶解し、活性炭少量を加えて熱濾過し、再結晶すれば美しい白色針狀結晶を得、融點107~108°Cで極めて純粹である。結晶母液のエタノールを濃縮すれば尙β-ナフチルベンゾエートの結晶を析出する。

(2) 1-ベンゾイル-2-オキシナフタリン(Ⅱ)の合成

逆流冷却器を附屬した1lの四口フラスコを用い、市販鹽化アルミニウム22gを乳鉢で粉碎し、脱水精製したテトラクロルエタン400ccと共に油浴中で約60°Cに加熱、溶解させる。これに攪拌しながら精製β-ナフチルベンゾエート40gを一時に加え、速に温度を上げ135~140°Cに5時間氣密攪拌する。この際發生する鹽酸ガスは逆流冷却器を通して吸収瓶に導く。反應後水蒸氣蒸溜により溶劑を除き、生成する固體を濾別、水洗し約80°Cで乾燥する。これを乳鉢で粉碎して苛性ソーダ水溶液(2%)2lに溶解し、濃鹽酸32ccを加えて微量の不純物を沈澱させて濾過する。濾液を濃鹽酸で中和し、

生成物を濾別、水洗後約80°Cで乾燥する。粗製品は黃色粉末で收量40g(理論量)、融點139~140.5°Cで次の合成原料とするに充分な純度を有する。この粗製品をエタノール120ccに加熱溶解し、活性炭少量加えて熱濾過し再結晶すれば美しい黃色針狀結晶を得、融點140.5~141.5°Cで極めて純粹である。結晶母液のエタノールを蒸溜すれば尙1-ベンゾイル-2-オキシナフタリンの結晶を析出する。

(3) 1-ベンゾイル-2-クロルナフタリン(Ⅲ)の合成

精製1-ベンゾイル-2-オキシナフタリン20gと市販五鹽化磷40gとを乳鉢で粉碎、混合し、これを200ccの四口フラスコに入れ、油浴中で70°Cに加熱溶解し、30分間氣密攪拌する。發生する鹽酸ガスは吸収瓶に導く。反應後内容を約2lの水中に投入、約1時間煮沸して生成物を濾過、水洗し約60°Cで乾燥する。これをエタノール300ccに加熱溶解し、活性炭少量を加えて熱濾過して再結晶すれば美しい微黃色薄片狀結晶を得。收量17g(理論量の79%)、融點119~120°Cである。更にエタノールから再結晶すれば美しい無色薄片狀結晶を得、融點119~120°Cで極めて純粹である。これは文献未記載の新化合物であつて、エタノール、ベンゼン、ピリジン等の一般有機溶劑に溶解し、濃硫酸溶液の呈色は橙赤

色である。鹽素分析により 1-ベンゾイル-2-クロルナフタリンであることを確認した。

分析：試料 0.1011g より AgCl 0.0538g を得た。

$C_{17}H_{11}OCl$ (III) の Cl%：計算値 13.80，測定値 13.85 尙，(V) を環化したのと同じ条件でこの III の環化を試みたが、黒褐色タール状物質が生成し環化生成物は得られなかった。

(4) 1-ベンゾイル-2-アミノナフタリン(IV)の合成

精製 1-ベンゾイル-2-クロルナフタリン 20.0g 及び市販銅粉 2g を乳鉢で粉砕混合し、アンモニア水 (28%) 50cc と共にオートクレージ中で 230°C, 70 気圧, 4 時間加熱する。一夜放冷して生成物を取り出し、濾別、水洗、乾燥後エタノール 50cc で抽出、濾過して銅粉を除く。これに水 75cc を加えて再結晶し約 70°C で乾燥して黄色針状結晶 (mp 111~151°C) を得る。これを同様操作により更に 2 回アミノ化をくりかえし、黄色針状結晶 (mp 152~159°C) 6.8g を得る。含水エタノール (80%) 240cc に加熱溶解し、活性炭少量加えて熱濾過、再結晶すれば黄色針状結晶を得る。収量 4.4g (理論量の 24%)，融點 162~165°C。更に含水エタノール (80%) より再結晶すれば美しい黄色針状結晶を得、融點 165~166°C で極めて純粋である。これは文献未記載の新化合物で、エタノール、ベンゼン、ピリジン等の一般有機溶剤に溶解し、濃硫酸溶液の呈色は橙赤色である。

尙、副生物として、反応後濾過したアンモニア水を減圧で濃縮して暗褐色沈澱 (mp >250°C) 8.0g を得、又含水エタノール再結晶の際の再結晶母液に多量の水を投入して赤褐色固體 (mp >250°C) 3.0g を得る。何れも鹽素を含まず、エタノール、ピリジン等によく溶け、前者は濃硫酸には暗褐色に溶け、アルカリには褐橙色に溶ける。

更に、(V) を環化したのと同じ条件でこの IV の環化を試みたが、未反応物とタール状物質とが得られ、環化生成物は得られなかった。

(5) 1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリン(V)の合成

精製 1-ベンゾイル-2-アミノナフタリン 10.0g を氷醋酸 100cc に加熱溶解し、無水醋酸 5.0g を加え、30 分間還流冷却下に煮沸する。反応後氷醋酸を蒸溜して溶液を約半量迄濃縮する。溶液を約 500cc の水に投入、稀苛性ソーダ水溶液で微酸性まで中和し、30 分間煮沸して沈澱を凝固させ、濾別、水洗して乾燥する。生成物をエタ

ノール 37cc に加熱溶解、活性炭少量加えて熱濾過、再結晶して美しい淡黄色結晶を得る。収量 8.2g (理論量の 70%)，融點 145~147°C で極めて純粋である。これは文献未記載の新化合物で、エタノール、氷醋酸、ベンゼン、ピリジン等の一般有機溶剤に溶解し、濃硫酸溶液の呈色は橙赤色である。

(6) ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリンの無水鹽化アルミニウムによる縮合

精製 1-ベンゾイル-2-アセトアミノ・ナフタリン 1.0g と市販無水鹽化アルミニウム 5.0g とを乳鉢で粉砕、混合し、50cc の四口フラスコ中で、濃硫酸及び鹽化カルシウムを通して乾燥した酸素を 1 分間 60cc の速さを通して、油浴を用いて 140~145°C に加熱、2 時間気密攪拌する。この際発生する鹽酸ガスは吸収瓶に導く。反応後内容を約 500cc の水に投入、氷醋酸で弱酸性として加熱し、生成物を濾別、水洗して乾燥する。生成した茶褐色粉末 0.95g をエーテル 120cc (20cc 宛 6 回) で常温で抽出、エーテルを蒸溜して赤褐色固體 0.55g を得る。これをエタノール 5cc で洗滌、不溶分として黄色固體を得る。収量 0.05g (理論量の 5%)，融點 221~223°C である。更にベンゼン 0.5cc より再結晶すれば美しい微黄色針状結晶を得る。融點 222~223°C で極めて純粋である。この物質は 4-オキシ・ベンズアンスロンをアンモニア水 (33%) でアミノ化して 4-アミノ・ベンズアンスロンを得、これを無水醋酸でアセチル化して得られた 4-アセトアミノ・ベンズアンスロン (mp 223~224°C) と融點が一致し、混融しても融點に変化を認めなかったため、4-アセトアミノ・ベンズアンスロンであることを確認した。

エタノール洗滌液はこれを濃縮して黄橙色結晶 0.20g を得る。融點 138~140°C で原料と混融試験の結果、未反応物であることを認めた。又エーテル不溶分は氷醋酸 40cc に常温で溶解させ、活性炭を加えてタール状物質を除き、濾過後濃縮する。これより黒褐色粉末 (mp >250°C) 0.03g を得る。氷醋酸溶液は赤褐色で強い黄緑色螢光を有する。

文 献

- 1) Wilhelm König, R. W. Carl; *Ber.*, **24**, 3890~3900.
- 2) G. Kränzlein, M. Corell; *D. R. P.* 453280 *Frdl.*, **16**, 1405.
- 3) W. Bradley, G. V. Jadhav; *J. C. S.*, **1943**, 1625.