無水フタル酸と芳香族化合物のフリーデル・クラフツ反応による縮合生成物に関する研究 (第9報)

Studies on the condensation between phthalic-anhydride and various aromatic compounds by Friedel-Crafts reaction. (IX)

o-(2-ナフトイル)安息香酸のハロゲン誘導体について

The halogen derivatives of *o*-(2-naphthoyl)-benzoic acid.

角 田 隆 弘*

Takahiro Tsunoda

要旨 ナフタリンと無水フタル酸の縮合生成物 *o*-(2-ナフトイル)安息香酸のハロゲン誘導体を合成した。

先づ臭素化によつて mp 195~6°C の *o*-(モノブロム-2-ナフトイル)安息香酸 (I) と, mp 165.5~6°C の *o*-(ジブロム-2-ナフトイル)安息香酸 (II) を得, 濃硫酸処理によつて I は閉環生成物 Bz-4-ブロム-1,2-ベンゾアントラキノンを与えたから, それが *o*-(5-ブロム-2-ナフトイル)安息香酸である事がわかつた。II は mp 312~4°C の構造不明のジブロム-1,2-ベンゾアントラキノンを与えたが, その構造は決定し得なかつた。

次に塩素化によつて mp 160~1°C の *o*-(ジクロール-2-ナフトイル)安息香酸を得, これを濃硫酸処理して mp 294~5°C のジクロール-1,2-ベンゾアントラキノンを得たが, いづれも構造は決定し得なかつた。

ナフタリンを無水フタル酸と無水塩化アルミニウムの触媒で縮合すると, ナフタリン核の α 位縮合体 *o*-(1-ナフトイル)安息香酸と β 位縮合体 *o*-(2-ナフトイル)安息香酸を生じ, これ等はアンモニウム塩の溶解度差から比較的容易に分離し得るが, 後者の誘導体については全く研究されていない。筆者は β 位縮合体のハロゲン誘導体の合成を試みた。

1) *o*-(2-ナフトイル)安息香酸の臭素化物

o-(2-ナフトイル)安息香酸を氷酢酸中で沸点で臭素を作用させ反応生成物をアルカリで処理して, アルカリに冷時難溶の白色沈澱とその濾液を酸性にして淡褐色の沈澱 (mp 167°C) を得た。

アルカリ可溶の淡褐色沈澱は氷酢酸で再結晶し mp 195~6°C の無色針状結晶を得た。これは分析の結果 *o*-(モノブロム-2-ナフトイル)安息香酸 (I) で, 更に I を濃硫酸と加熱して得た脱水閉環生成物を氷酢酸より再結晶し mp 229.5~30°C の黄色繊維状の結晶, ブロムベンゾアントラキノンを (III) を得た。III は E.H. Johnson 等¹⁾の方法により α 位縮合体 *o*-(1-ナフトイル)安息香酸をブロム化して得た *o*-(5-ブロム-1-ナフトイル)安息香酸を濃硫酸で脱水閉環した Bz-4-ブロム

-1,2-ベンゾアントラキノン (mp 231~2°C) と混融試験の結果融点降下せず同一物質であつた。

しかるに筆者²⁾及び Barnett³⁾によれば *o*-(2-ナフトイル)安息香酸を濃硫酸で処理した際には常にナフタリン核の1位で脱水縮合し, 1,2-ベンゾアントラキノンを得た事実から類推すれば, I は *o*-(5-ブロム-2-ナフ

* 松戸市岩瀬 千葉大工学部

トイル) 安息香酸で、濃硫酸処理によりそのナフトリン核の1位で脱水縮合し Bz-4-ブロム-1,2-ベンゾアントラキノンを生じた事は明らかである。

次にアルカリに難溶の白色沈澱はアルコールで再結晶し、無色の繊維状結晶を得た。これは分析の結果 *o*-(ジブロム-2-ナフトイル) 安息香酸のナトリウム塩で、この遊離酸をアルコールで再結晶し mp 165.5~6°C の *o*-(ジブロム-2-ナフトイル) 安息香酸 (II) を得た。II は濃硫酸と加熱すると容易に脱水縮合してアルカリ不溶の閉環生成物を生じ、これを氷酢酸から再結晶し mp 312~4°C の黄色針状結晶 (IV) を得た。IV は分析の結果ジブロム-1,2-ベンゾアントラキノンと推定されたが、II 及び IV の構造は未決定である。

2) *o*-(2-ナフトイル) 安息香酸の塩素化物

o-(2-ナフトイル) 安息香酸を氷酢酸に溶解し 沸点で塩素ガスを導入して反応生成物をアルカリで処理して、アルカリに冷時難溶の白色沈澱を得た。これをアルコールより再結晶し、得られた無色の針状結晶を分析した結果、*o*-(ジクロル-2-ナフトイル) 安息香酸のナトリウム塩で、この遊離酸をアルコールより再結晶し mp 160~1°C の *o*-(ジクロル-2-ナフトイル) 安息香酸 (V) を得た。V は濃硫酸と加熱すると、アルカリ不溶の閉環生成物を生じ、これを氷酢酸より再結晶し mp 294~5°C の橙赤色針状結晶 (VI) を得た。VI は分析の結果ジクロル-1,2-ベンゾアントラキノンと推定されたが、V 及び IV の構造は未決定である。尚塩素化の場合はモノクロル化物を取り出す事が出来なかつた。

実験之部

1) *o*-(2-ナフトイル) 安息香酸の臭素化

mp 160~2°C の *o*-(2-ナフトイル) 安息香酸 6.50 g (約 1/40 mol) を氷酢酸 15 cc に溶解し、10.2 g (約 2.5/40 mol) の臭素を加え逆流冷却器をつけて 4 hr 緩やかに沸騰させ、反応後冷水中に注いで生じた黄色沈澱を、約 1% の炭酸ソーダ溶液 50 cc と加熱放冷後濾過し、冷時アルカリに難溶性の白色沈澱 2.50 g (収量理論の 29.0%) と、アルカリ性褐色濾液を得た。

先づアルカリ濾液を塩酸で酸性にして淡褐色沈澱 (mp 167°C) 5.5 g を得た。収量理論の 66.1%。これを氷酢酸より再結晶し mp 195~6°C の無色針状の結晶を得た。試料 24.52 mg, AgBr 13.00 mg, 測定値 Br 22.56% 理論値 $C_{18}H_{11}O_3Br$ Br 22.50%。

この物質は *o*-(5-ブロム-2-ナフトイル) 安息香酸で、濃硫酸呈色は黄緑色。アルコールには易溶で、ベンゼンには熱時可溶である。

次にアルカリに難溶の白色沈澱はアルコールより再結晶を繰返し白色繊維状の結晶を得た。

試料 26.36 mg, AgBr 21.76 mg., 測定値 Br 35.06%, 理論値 $C_{18}H_9O_3Br_2Na$ Br 35.05%。

試料 66.98 mg Na_2SO_4 10.18 mg., 測定値 Na 4.92%, 理論値 $C_{18}H_9O_3Br_2Na$ Na 5.04%。

この物質は *o*-(ジブロム-2-ナフトイル) 安息香酸のナトリウム塩で、約 310°C 附近で分解する。水に難溶で長く煮沸すると加水分解して遊離酸になる。

この *o*-(ジブロム-2-ナフトイル) 安息香酸 ナトリウムをアルカリ水溶液に加熱溶解し、塩酸で酸性にして得られた白色沈澱をアルコールより再結晶を繰返し、mp 165.5~6°C の無色結晶、*o*-(ジブロム-2-ナフトイル) 安息香酸を得た。試料 24.91 mg, AgBr 21.51 mg., 測定値 Br 36.74%, 理論値 $C_{18}H_{10}O_3Br_2$, Br 36.83%。

試料 20.35 mg., CO_2 37.23 mg, H_2O 4.47 mg., 測定値 C 49.92%, H 2.45%, 理論値 $C_{18}H_{10}O_3Br_2$, C 49.79%, H 2.53%。

この物質は濃硫酸呈色は黄緑色で、氷酢酸には易溶、ベンゼンには熱時も比較的難溶である。

2) *o*-(5-ブロム-2-ナフトイル) 安息香酸の濃硫酸処理

mp 191~3°C の粗 *o*-(5-ブロム-2-ナフトイル) 安息香酸 1.0 g を 95% 硫酸 10 cc と 70~80°C で 30 min 攪拌反応させ、冷水中に注加して生じた黄色の沈澱をうすいアルカリ水溶液と加温して未反応物を除去し、アル

カリ不溶の黄色沈澱 0.50 g を得た。収量理論の 53.0 %。これを氷酢酸より再結晶して得た mp 228~9°C の黄色繊維状の結晶を、Bz-4-ブロム-1,2-ベンゾアントラキノン (mp 231~231.5°C) と混融試験の結果、融点降下せず同一物質であつた。試料 24.71 mg, AgBr 13.70 mg., 測定値 Br 23.59%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Br$ Br 23.73 %。

3) *o*-(ジブロム-2-ナフトイル)安息香酸の濃硫酸処理

mp 156~9°C の *o*-(ジブロム-2-ナフトイル)安息香酸 1.50 g を 95% 硫酸 15 cc と 100~110°C で 10 min 攪拌反応させた後、冷水中に注加して生じた黄色沈澱をうすいアルカリ水溶液と加熱して可溶性の未反応物を濾別し、アルカリ不溶の黄色沈澱 (mp 275~9°C) 1.20 g を得た。収量理論の約 88.0%。これを氷酢酸より再結晶し mp 315~6°C の黄色針状結晶を得た。試料 23.32 mg., AgBr 21.05 mg., 測定値 Br 38.41%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Br_2$, Br 38.43%。

試料 22.27 mg., CO_2 42.45 mg, H_2O 4.01 mg, 測定値 C 52.01%, H 2.01%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Br_2$, C 52.11%, H 1.92%。

この物質はジブロム-1,2-ベンゾアントラキノンと考えられる。濃硫酸呈色は青色。アルコールには難溶、ベンゼンには熱時溶解する。

4) *o*-(2-ナフトイル)安息香酸の塩素化

mp 165~6°C *o*-(2-ナフトル)安息香酸 5.0 g を氷酢酸 30 cc に加熱溶解し 110~115°C で 1 hr 塩素ガスを導入した後、反応液を冷水中に注加して生じた白色沈澱を約 1% の炭酸ソーダ溶液 50 cc と加熱、放冷濾過して冷時アルカリに難溶な白色沈澱 3.20 g を得た。収量理論の 51.3%。これをアルコールより再結晶を繰返し無色針状の結晶を得た。試料 25.87 mg., AgCl 20.30 mg., 測定値 Cl 19.41%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Cl_2Na$, Cl 19.34%。

試料 52.65 mg., Na_2SO_4 9.95 mg., 測定値 Na 6.11%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Cl_2Na$, Na 6.26%。

この物質は *o*-(ジクロル-2-ナフトイル)安息香酸のナトリウム塩で、約 306°C 附近で易解する。

このナトリウム塩を一度アルカリ水溶液に加熱溶解した後、塩酸で酸性にして得た黄色の沈澱をアルコールから再結晶を繰返し、mp 160~1°C の *o*-(ジクロル-2-ナフトイル)安息香酸を得た。試料 27.28 mg., AgCl 22.41 mg, 測定値 Cl 20.32%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Cl_2$, Cl 20.57%。

この物質は濃硫酸呈色が黄緑色で、アルコール及びベンゼンに熱時溶解する。

5) *o*-(ジクロル-2-ナフトイル)安息香酸の濃硫酸処理

mp 158~9°C の粗 *o*-(ジクロルナフトイル)安息香酸 1.0 g を 95% 硫酸 10 cc と 100°C で 10 min 攪拌反応させた後、反応液を冷水中に注加して生じた黄色沈澱を、うすいアルカリ水溶液と加熱して未反応物を除きアルカリ不溶の黄色沈澱 (mp 264°C) を殆ど定量的な収量で得た。これを氷酢酸から再結晶を繰返し mp 294~5°C の橙色針状結晶を得た。試料 24.60 mg., AgCl 21.50 mg., 測定値 Cl 21.71%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Cl_2$, Cl 21.67%。

試料 22.66 mg., Co_2 54.67 mg., H_2O 5.13 mg, 測定値 C 65.84%, H 2.53%, 理論値 $C_{18}H_9O_2Cl_2$, C 66.07%, H 2.46%。

この物質はジクロル-1,2-ベンゾアントラキノンと考えられる。濃硫酸呈色は赤紫色で、アルコールには難溶、ベンゼンには熱時溶解する。

終りに本研究の御指導を賜つた東京工業大学林茂助教授及び分析を行つて下さつた三井化学青柳栄吉氏に深く謝意を表します。(昭和 29 年 5 月 10 日受理)

文 献

- 1) E.H. Johnson, V. Weinmayr and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** 3289~95 (1932); USP 1917285, 1917286
- 2) 角田隆弘, 本誌 **9** 39 (昭 26)
- 3) E. de B. Barnett, *J. Chem. Soc.* **1935** 1031