(昭和45年10月12日受理)

活性アルミナによる 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロ ナフタリン類の 1-ナフトール類への異性化

林 誠 一*・石 川 延 男*

Isomerization of 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalenes
to 1-Naphthols by Activated Alumina.

Seiichi HAYASHI* and Nobuo ISHIKAWA*

1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalene or its 5,6,7,8-tetrahalogeno (chloro or fluoro) derivatives were readily isomerized to 1-naphthol or 5,6,7,8-tetrahalogeno-1-naphthols when they were treated with activated alumina. Acidic alumina was the most effective for this purpose. For example, 5,6,7,8-tetrafluoro-1-naphthol was obtained quantitatively when a benzene solution of 5,6,7,8-tetrafluoro-1,4-epoxy-1,4-dihydronaphthalene was poured into an acid-treated alumina column and then the absorbed products were eluted out with alcohol.

I. 緒 言

フランは各種のベンザインの捕獲剤としてしばしば用いられ、その付加生成物である 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン類は最近多く合成されている¹⁾。これらの化合物のナフトール類への異性化には、アルコール中塩酸と煮沸する方法が従来知られている。この方法は無置換 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン〔1〕に対しては有効であるが、異性化されにくいハロゲン置換体に対しては効果的でない。たとえば〔1〕は10分間で91%異性化する²⁾のに対し、5,6,7,8-テトラフルオール-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン〔2〕は15時間かけても70%しか相当するナフトールが得られていない³⁾。

著者らは〔2〕を精製する目的で、そのベンゼン溶液をアルミナカラムに吸着させたところ、アルミナ上で完全に異性化されて、5,6,7,8-テトラフルオール-1-ナフトール

ル〔7〕が定量的に得られることを認めた。このようなおだやかな条件下で容易に開環異性化する事実に興味をもち、他の無置換、およびテトラハロゲン置換-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン類を用いて活性アルミナ（とくに酸性活性アルミナ）による異性化反応を行なわ

せた結果、いずれの場合にも開環して1-ナフトール類が良い収率で得られた。

活性アルミナ上での異性化反応については古くから種々知られているが、エポキシド類の開環異性化反応はほかに例が少なく、たとえば Joshi ら⁴⁾による 1,2-エポキシド類のアリルアルコールへの転位反応の例が最近報告されている程度である。

II. 結果と考察

中性アルミナを用いた場合には、無置換の 1,4-エポ

* 東京工業大学工学部合成化学科 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology ()

キシ-1,4-ジヒドロナフタリン〔1〕は完全に異性化されるが、5,6,7,8-テトラハロゲン置換体は完全には異性化されず、とくにテトラクロル体〔4〕は困難であった。しかしながら酸性アルミナを用いるときは、いずれの場合も完全に異性化されることがわかった。また〔4〕の場合について塩基性アルミナを用いて試みたが、その50%が異性化されるにとどまった。以上の結果を表1に示した。

表1 異性化の収率

原料	置 換 基 5,6,7,8-	生 成 物	融 点 ℃	収 率 (%)	
				中性アルミナ	酸性アルミナ
〔1〕	H, H, H, H-	〔6〕	96	100	—
〔2〕	F, F, F, F-	〔7〕	122~124	93	100
〔3〕	Cl, F, Cl, F-	〔8A〕+〔8B〕 〔2:1〕	118~124	90	100
〔4〕	Cl, Cl, Cl, Cl-	〔9〕	229~230	55 ^{a)}	100

a) 塩基性アルミナでは収率50%

テトラハロゲン置換体の開環異性化が困難であることはアルコール中で塩酸と加熱する場合にも認められるが、その理由はハロゲンの電子吸引性効果のため、酸素原子上の電子密度が減少し、プロトンの攻撃を受けにくくなっているためと考えられる。これは無置換の〔1〕がフェニルリチウムと反応して、リチウムがエポキシ結合を開裂させる⁹⁾のに対して、5,7-ジクロル-6,8-ジフルオル置換体〔3〕ではそのような事実が認められなかった⁹⁾ことと類似に考えることができる。

〔3〕を異性化するとOHがFのペリ位に導入された化合物〔8A〕の方がClのペリ位に導入された化合物〔8B〕よりも多く生成する。これは〔5〕からナフトールへ進む段階で、C-O結合が面内から面外へ回転するにさいし、ペリ位に立体的にかさ高い基が存在すると、いささかでも立体的に障害になるためであろう。同様な事実として5-メトキシ-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリンからは、5-メトキシ-1-ナフトールのみが生成する⁹⁾と報告されている。

中性アルミナよりは酸性アルミナの方が効果的であることは、この異性化反応がプロトン濃度に依存していることを示している。しかしアルコール中で塩酸と加熱する場合に比べはるかに反応がすみやかであるのは、活性アルミナ上の電子受容性点と電子供与性点¹⁰⁾が、エポキシ酸素に対するプロトンの攻撃と、橋頭水素の引き抜きとをうけもって協力的に作用するためと考えられる。

塩基性アルミナを用いても異性化が中性アルミナの場合と同じ程度に行なわれるのは、プロトン濃度は減少するが、橋頭水素をプロトンとして引き抜く作用が強まる

ためであろう。

III. 実 験

使用したアルミナは中性、酸性、塩基性ともE. Merck A.G. 製カラムクロマトグラフ用活性度Iの粉末を前処理せず、そのまま使った。カラムは直径1.9 cm, 長さ12 cmのコックつき円筒ガラス管を用いた。

1. 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン類の合成 5,7-ジクロル-6,8-ジフルオル置換体〔3〕および5,6,7,8-テトラフルオル置換体〔2〕は、すでに著者らが報告した方法^{8,9)}により作った。

無置換体〔1〕はFriedmanらの方法¹⁰⁾に準じて、ベンゼンジアゾニウム-2-カルボキシラートからのベンザインとフランと反応させて合成した。mp 54~56°C (文献値 mp 55.5~56°C¹⁰⁾)。また5,6,7,8-テトラクロル置換体〔4〕はHeaneyらの報告¹¹⁾にしたがってテトラクロルベンゼンジアゾニウム-2-カルボキシラートからのテトラクロルベンザインをフランと反応させて得た。収率68%, mp 118~119°C (文献値 mp 118°C¹¹⁾)。

分析値 Cl: 50.6%

C₁₀H₄OCl₄としての計算値 Cl: 50.3%^{*1}

2. 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン類の異性化 5,6,7,8-テトラクロル-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン〔4〕の異性化を例として記す。

i. 中性アルミナを用いた場合 〔4〕1.00 gをベンゼン10 mlに溶かし、中性アルミナ30 gをベンゼンとともに流しこんで作ったカラムの上からゆっくり滴下して吸着させた。まずベンゼンで溶出するものすべてを集め (ベンゼン200~300 mlを要した)、ベンゼンを留去して原料〔4〕の結晶0.40 g (40%)を回収した (mp 117~119°Cで、混融試験により確認)。ついでメタノールを用いて、カラムからもはや結晶がでてこなくなるまで溶出し (約1 l), メタノールを留去して mp 216~222°Cの5,6,7,8-テトラクロル-1-ナフトール〔9〕0.45 gを得た。最後にカラムを1%水酸化ナトリウム水溶液で洗い、洗液を酸性にして同融点のもの0.10 gを得た。両者を合わせて0.55 g, 収率55%。少量のベンゼンを含むn-ヘキサンから再結晶して mp 229~230°C。

分析値 Cl: 50.1%

C₁₀H₄OCl₄としての計算値 Cl: 50.3%

IR (KBr錠剤): 3520 (O-H), 1610, 1550 (芳香核) cm⁻¹。

ii. 酸性アルミナを用いた場合 III.2.i.における中性アルミナの代わりに酸性アルミナを用いて同様に操作

*1 Heaneyらの塩素分析値¹¹⁾は計算値、実測値とも正しくない。

した。ベンゼンで溶出してくる生成物は認められず、メタノールおよび希水酸化ナトリウム水で溶出された生成物を合わせて 1.00 g (収率 100%) の [9] を得た。ベンゼン/*n*-ヘキサンから再結晶して mp 229~230°C。混融試験から III. 2. i. で得たものと同一物であることを確認した。

iii. 塩基性アルミナを用いた場合 III. 2. i. の中性アルミナのかわりに塩基性アルミナを用い、同様に反応させた。ベンゼンで溶出されるものは少量の油状物であったが、メタノールで溶出された結晶は mp 113~160°C を示し、原料と [9] との混合物と思われる。さらに水酸化ナトリウム水で溶出されたものと合わせ、アルカリで処理し、アルカリ不溶分から mp 102~106°C の原料 0.50 g を回収した。アルカリ可溶分からは、塩酸酸性にして析出した結晶をロ別し、水で洗い乾燥して mp 220~223°C の [9] 0.50 g を得た。混融試験により、III. 2. i. で得たものと同一物であることを確認した。

3. その他のナフトール類

i. 1-ナフトール [6] 1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン [1] のベンゼン溶液を同様にして中性アルミナカラムに吸着させ、メタノールで溶出して、mp 90~92°C の 1-ナフトールを定量的に得た。*n*-ヘキサンから再結晶して mp 96°C (文献値 94~95°C³⁾)。標準試料との混融試験により同定した。

ii. 5,6,7,8-テトラフルオール-1-ナフトール [7]

5,6,7,8-テトラフルオール-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン [2] を同様にして中性アルミナ上で異性化し、mp 122~124°C の [7] 0.93 g (収率 93%) を得た (文献値 mp 124~125°C³⁾)。酸性アルミナを用いればさらに良い結果を与え、収率 100% で得られた。

iii. 5,7-ジクロル-6,8-ジフルオール-1,4-エポキシ-1,4-ジヒドロナフタリン [3] の異性化 中性アルミナを用いて [3] からジクロルジフルオール-1-ナフトールの異性体混合物 (mp 118~124°C) が収率 90% で得られた。

同定は既報⁵⁾の試料とガスクロマトグラフ、NMR スペクトルの比較から行なった。異性体比は ¹⁹F NMR スペクトルの強度比から [8A]:[8B]=2:1 と推定した。また酸性アルミナを用いたときは mp 117~124°C の異性体混合物が収率 100% で得られた。

元素分析を担当された原田光恵、神山宣子両氏にあつく感謝いたします。

(1970 年 4 月 日本化学会第 23 年会にて発表)

文 献

- 1) たとえば a) G. Wittig, L. Pohmer, *Angew. Chem.* **67** 348 (1955)
b) D. Seyferth, H.H.A. Menzel, *J. Org. Chem.* **30** 649 (1965)
c) R. Harrison, H. Heaney, *Tetrahedron* **24** 4589 (1968); *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 889
- 2) G. Wittig, L. Pohmer, *Ber.* **89** 1334 (1956)
- 3) P.L. Coe, R. Stephens, J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1962** 3227
- 4) V.S. Joshi, V.P. Damodaram, S. Dev, *Tetrahedron* **24** 5817 (1968)
- 5) 林 誠一, 石川延男, 有合化 **28** 533 (1970)
- 6) R.W. Hoffmann, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes" Academic Press, New York, (1967), p. 216
- 7) たとえば a) S.E. Tung, E. Meininch. *J. Catalysis* **3** 229 (1964)
b) B.D. Flockhart, C. Naccachi, J.A.N. Scott, R.C. Pink, *Chem. Commun.* **1962** 238
c) B.J. Edward, P. Herman, *J. Org. Chem.* **33** 2035 (1968)
- 8) 石川延男, 林誠一, 日化 **90** 300 (1968)
- 9) 林誠一, 石川延男, 日化 **91** 1000 (1970)
- 10) L. Friedman, F.M. Logullo, *J. Org. Chem.* **34** 3089 (1969)
- 11) H. Heaney, J.M. Jablonski, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 1895