(昭和46年11月6日受理)

ナフタリン-1,2,4,5-および 1,2,6,7-テトラ
カルボン酸の合成

同 前 保 彦*

Syntheses of Naphthalene-1,2,4,5- and 1,2,6,7-tetracarboxylic Acids

Yasuhiko DOZEN*

Naphthalene-1,2,4,5- and 1,2,6,7-tetracarboxylic acid has been synthesized by oxidation of 1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-8,9-acephenanthrene (6) and 6,7-dimethylnaphthalene-1,2-dicarboxylic acid in aqueous sodium bichromate. (6) was prepared by Huang-Minlon reduction of β -(5-acenaphthoyl) propionic acid (4) to give γ -(5-acenaphthyl)butyric acid (5), and then cyclization in polyphosphoric acid. (10) was synthesized by condensation of ethyl γ -(3,4-dimethylphenyl)butyrate with diethyl oxalate to α -keto- β -ethoxycarbonyl- δ -(3,4-dimethylphenyl)valeric acid (8) in the presence of sodium ethoxide, followed by the cyclization of (8) with sulfuric acid to 6,7-dimethyl-3,4-dihydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride (9) and then dehydrogenation of (9) with sulfur.

ナフタリン-1,2,4,5-テトラカルボン酸 (1) は (2) の酸化により合成される¹⁾。本報では (1) の新合成法および新化合物であるナフタリン-1,2,6,7-テトラカルボン酸²⁾(3) の合成について報告する。

えた後、加水分解してカルボン酸に導いた。カルボン酸は無水酢酸と加熱しても目的の酸無水物を与えない。

(3) は 図 2 の経路で合成した。(8) は単離することなく硫酸中で閉環して (9) にかえた。

(1) の合成経路を 図 1 に示す。(1) は酸性水溶液に易溶で、その銀塩を経てヨウ化メチルでエステルとして

図 1

* 大阪工業技術試験所 ()

* Government Industrial Research Institute, Osaka ()

図 2

実 験

1. γ -(5-アセナフチル) 酪酸 (5) (4)¹⁾ (mp 205.5~206°C, 文献値 208°C¹⁾) 47.0 g (0.185 モル) を水酸化カリウム 35 g, ジエチレングリコール 220~250 ml およびヒドラジンヒドラト 25 ml を 500 ml ミットラフラスコに入れ, 水分定量受器を付して加熱かきまぜた。水約 25 ml の留出ののちさらに 198°C で 3.5~4 hr かきまぜ, 冷却後水 250 ml, ついで濃塩酸 150 ml を加え, 生成した沈殿をろ過, 水洗, 乾燥して γ -(5-アセナフチル) 酪酸の結晶 43.0~44.3 g (97.0~100%) をえた。水-アルコール (1:3 V/V) で再結晶を行なった。mp 142.5~143.5°C (文献値 147°C²⁾)。分析値 C 80.12%, H 6.89%。C₁₈H₁₆O₂ としての計算値 C 79.97%, H 6.71%。

2. 1-ケト-1,2,3,4-テトラヒドロ-8,9-アセフェナンスレン (6) (5) 20 g をリン酸 (50 ml)-五酸化リン (60 g) からなるポリリン酸と 140°C で 30 分かきまぜた。100°C に冷却して水 200 ml 中に注ぎ, ベンゼン 300 ml で抽出した。ベンゼン溶液を活性炭処理したのち希水酸化ナトリウムおよび水で洗浄した。ベンゼンを蒸留し去り, 残分を 300 ml の水-酢酸 (1:2 V/V) から再結晶 (活性炭処理) すると mp 142.5~143.5°C の (6) が 10.8 g (58.3%) えられた。希酢酸から再結晶を繰返すと mp 143~144°C になった。IR ν_{CO} : 1657 cm⁻¹ (Nujol)。分析値 C 86.27%, H 6.42%。C₁₆H₁₄O としての計算値 C 86.45%, H 6.35%。

3. ナフタリン-1,2,4,5-テトラカルボン酸 (1) (6) 8.0 g (0.036 モル), 重クロム酸ナトリウム 2 水塩 75 g (0.25 モル) および水 150 ml を 300 ml オートクレープ中で 270±5°C で 5 hr かくはん下に反応させた。内容物を 70°C に冷却してろ過, 熱水洗浄した。水溶液に濃硝酸 45 ml を加え, 30 分間加熱した。水酸化ナトリウム水溶液で pH 9 に中和し, さらに水酸化ナトリウム 6 g を加えて活性炭処理を行なった。水溶液を加熱

し, 35 g の硝酸銀を含む水溶液を加えて 1 hr かきまぜた。ろ過, 水洗後乾燥して 28.7 g のカルボン酸銀塩 (クロム酸銀を含む) をえた。これを粉碎し, ベンゼン 250 ml およびヨウ化メチル 35 g と 80°C で 4 hr かきまぜた。熱時ろ過し, ろ液を蒸発乾固して 4.2 g (32.5%) の粗カルボン酸エステルをえた。粗エステル 12.7 g をメタノール 150 ml から 3 回再結晶を行なって mp 164~165°C のナフタリン-1,2,4,5-テトラカルボン酸テトラメチルエステル 1.2 g をえた。IR ν_{CO} : 1737 および 1721 cm⁻¹ (KBr)。分析値 C 60.00%, H 4.40%。C₁₈H₁₆O₈ としての計算値 C 60.00%, H 4.48%。

テトラメチルエステル 1.2 g を水-エタノール中水酸化カリウムと 80°C で 30 hr 加水分解し, 溶媒を濃縮したのち硝酸酸性にすると 0.8 g の遊離カルボン酸が生成した。mp >300°C。IR ν_{CO} : 1755 および 1722 cm⁻¹ (KBr)。

遊離カルボン酸 0.2 g を無水酢酸 (2 ml)-酢酸 (4 ml) と加熱して 0.05 g のナフタリン-1,2,4,5-テトラカルボン酸ジ無水物をえた。mp 261.5~262.5°C (文献値 262.0~262.5°C¹⁾)。IR ν_{CO} : 1855, 1776 および 1738 cm⁻¹ (KBr)。

4. 6,7-ジメチル-3,4-ジヒドロナフタリン-1,2-ジカルボン酸無水物 (9) 1 l ミットラフラスコ中, ナトリウムサンド 6.5 g (0.28 原子), 無水エーテル 150 ml, および無水エタノール 14.5 ml から作ったナトリウムエチラート溶液にかきまぜながらシュウ酸ジエチルエステル 57.5 g (0.393 モル) の無水エーテル 50 ml 溶液を室温で 20 分間に加え, さらに 24 hr 加熱還流させた。氷水冷却下に 500 ml の 6% 硫酸を加え, 分液, 水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下に蒸発させ, 残分 (8) を 20~24°C に保った濃硫酸 500 ml に加え, この温度で 1.5 hr かきまぜた。氷片 2 kg 中に注ぎ, ろ過, 水洗, 乾燥して 42.7 g (69%) の粗 6,7-ジメチル-3,4-ジヒドロナフタリン-1,2-ジカルボン酸無水物 (9) をえた。450 ml のベンゼン-石油ベンジン (2:1

V/V) から再結晶 (活性炭処理) して微黄色の針状晶 34.4 g (mp 159~160°C) をえた。IR ν_{CO} : 1844 および 1760 cm^{-1} (Nujol)。分析値 C 73.89%, H 5.30% $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ としての計算値 C 73.68%, H 5.30%。

5. 6,7-ジメチルナフタリン-1,2-ジカルボン酸無水物 (10) (9) 22.8 g (0.10 モル) をイオウ 3.6 g (0.11 原子) と 240°C の浴温中で 2 hr 加熱した。その間ときどきふりまぜて昇華物質を溶かした。冷却後 8 g の水酸化ナトリウムおよび 200 ml の水と加熱溶解し、希塩酸で pH 約 6 に中和、活性炭処理後さらに塩酸酸性にし、17.7~19.8 g (72.5~84.5%) の 6,7-ジメチルナフタリン-1,2-ジカルボン酸をえた。IR ν_{CO} : 1684 cm^{-1} (Nujol)。

このカルボン酸 20 g を 600 ml の酢酸-無水酢酸 (2:1 V/V) から再結晶 (活性炭処理) すると 14.3~16.9 g の酸無水物 (10) がえられた。mp 233~233.5°C。IR ν_{CO} : 1842 および 1765 cm^{-1} (Nujol)。分析値 C 74.20%, H 4.27%。 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ としての計算値 C 74.32%, H 4.46%。

そのジメチルエステルはメタノールから再結晶すると mp 134~135°C を示した。IR ν_{CO} : 1724 および 1707 cm^{-1} (Nujol)。分析値 C 70.62%, H 6.20%。 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ としての計算値 C 70.58%, H 5.91%。

6. ナフタリン-1,2,6,7-テトラカルボン酸 (3) (10) 11.3 g (0.046 モル) を水酸化ナトリウム 3.5 g および水 150 ml に溶解し、重クロム酸ナトリウム 2 水塩 33 g (0.11 モル) と 300 ml オートクレープ中 255±5°C で 6 hr かきまぜた。70°C に冷却して反応物を口過後熱水で洗淨した。口液に濃硝酸 25 ml を加えて酸性にし、30 分加熱した。5% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH=8.5 まで中和、活性炭処理後硝酸銀 35 g を含む水

溶液を加え約 1 hr 加熱し、口過、水洗、乾燥してカルボン酸銀塩 31.7 g をえた。銀塩を粉碎し、ベンゼン 250 ml およびヨウ化メチル 40 g と 80°C で 6 hr かきまぜ、熱時口過後ベンゼンで洗淨し、ベンゼンを蒸発して粗ナフタリン-1,2,6,7-テトラカルボン酸テトラメチルエステル 12.4 g (74.8%) をえた。メタノールから 3 回再結晶 (活性炭処理) した。mp 132.5~133.5°C。IR ν_{CO} : 1736 および 1718 cm^{-1} 。分析値 C 60.14%, H 4.61%。 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ としての計算値 C 60.00%, H 4.48%。

メチルエステル 7.5 g を水 50 ml, エタノール 200 ml および水酸化カリウム 7.2 g と 80°C で 30 hr かきまぜた。エタノールを蒸留後残分に濃硝酸 10 ml を加えて酸性にすると 6.1 g (98%) の遊離酸 (3) がえられた。

このカルボン酸 6 g を 50 ml の酢酸-無水酢酸 (1:1 V/V) から再結晶すると無色毛状のナフタリン-1,2,6,7-テトラカルボン酸ジ無水物 3.4 g がえられた。mp >300°C。IR ν_{CO} : 1852, 1780 および 1754 cm^{-1} 。分析値 C 62.98%, H 1.00%。 $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_8$ としての計算値 C 62.71%, H 1.49%。

終りに、元素分析の測定をしていただいた大阪工業技術試験所藤島静技官に感謝の意を表する。

文 献

- 1) L.F. Fieser, E.B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 1272 (1939)
- 2) L.F. Fieser, M.A. Peters, *ibid.* **54** 4373 (1932)
- 3) Huang-Minlon, *ibid.* **68** 2487 (1946)
- 4) L.F. Fieser, M.A. Peters, *ibid.* **54** 4347 (1932); L.F. Fieser, *Org. Synth. Coll. Vol.* **III**, 6 (1955)