(昭和48年1月8日受理)

4-(N-アリル-N-トシルアミノ)ナフタル 酸-N-メチルイミドの転位反応†

稲田正作*・有川 晶*・岡崎光雄*

Rearrangement of 4-(N-Allyl-N-tosylamino)naphthal-N-methylimide

Seisaku INADA*, Akira ARIKAWA* and Mitsuo OKAZAKI*

It was found that 4-(N-allyl-N-tosylamino)naphthal-N-methylimide (2) rearranged to 3-allyl-4-tosylamino derivative (3) by a first-order mechanism. When heated at 230°C for 1 2/3 hours under a reduced pressure, (2) was converted into (3) in 74.5% yield, but further heating brought the decomposition of the reaction mixture. The decomposition was attributed to the presence of atmospheric oxygen. The rate constant of the rearrangement is $7.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (213.1°C) by no use of solvent and $6.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (213.0°C) in N,N-diethylaniline.

The structure of (3) was confirmed by converting it to 3-propenyl-4-tosylamino derivative (4) (which was also obtained from the known 3-allyl- (5) and 3-propenyl-4-methoxy derivative (6) respectively) and further, to the cyclization product (7) by bromine.

The sulfuric acid-hydrolysis of (2) and (3) was attempted.

概 要

4-(N-アリル-N-トシルアミノ)ナフタル酸-N-メチルイミド (2) のアリル基が熱処理によって *o*-位に転位し、3-アリル-4-N-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド (3) となることを見いだした。たとえば、(2) を減圧下 (2~3 mmHg) に 230°C で 1 2/3 時間加熱すれば、74.5% の収率で (3) を得ることができる。しかし、この条件下にさらに加熱をつづけると、ある時点で反応混合物は急激に分解する。この分解が共存する酸素の影響によるものであることを定性的に示した。また、この

転位反応が無溶媒および N,N-ジエチルアニリン溶媒中で 1 次反応に属し、その速度定数はそれぞれ $7.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (213.1°C), $6.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (213.0°C) であることを認めた。

転位生成物の構造が (3) であることは、(3) から、また、3-アリル- (5) および 3-プロペニル-4-メトキシ体 (6) からそれぞれ 3-プロペニル-4-トシルアミノ体 (4) を誘導することにより、またさらに、(3) から臭素により閉環化合物 (7) が生成したことからも確認された。

(2) および (3) の硫酸による加水分解を試みた。(2) からは 64% の収率で目的とする 4-アリルアミノ体 (9) を得たのに対して、(3) からは相当する 3-アリル-4-アミノ体 (14) を単離することができず、別の経路によって合成した。

† 本報を「アミド-クライゼン転位反応に関する研究」第1報とする。

* 東京工業大学工学部合成化学科 ()

* Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology ()

I. 緒 言

アリルフェニルエーテルから *o*-アリルフェノールへ

の [3,3] シグマトロピー転位はクライゼン転位反応として知られ、現在までかなり詳細な研究が行なわれている。一方、その N-analog のアミノクライゼン転位反応については、F.B. Dains ら^{1a)} および F.L. Carnahan ら^{1b)} が N-アリルまたは N-アリル-N-トシルアミンの熱反応を検討し、いずれも分解生成物のみを得たと報告している。その後しばらくの間はアリルアリールアミンについて 2,3 の酸接触転位が試みられたのみで、いわゆるアミノクライゼン転位についての報告はまったくない。しかし、1961 年 S. Marcinkiewicz ら²⁾ はクライゼン転位に関する一連の速度論的研究の結果からアミノクライゼン転位の可能性について論及し、N-アリル-1-ナフチルアミンから、280°C で3時間加熱することによって 90% 収率で転位体 2-アリル-1-ナフチルアミンを得ることに成功している。なお、このほかエナミンからのアリル転位³⁾、複素環素素からのアリル転位⁴⁾ について、現在では興味ある報告がある。

著者らはさらに 4-アリルオキシナフタル酸-N-メチルイミドのクライゼン転位反応によってナフタル酸イミドの各種誘導体を合成し、それらのケイ光性を検討した⁵⁾。この化合物の転位反応に興味をもったので、前記のように従来ほとんど未開拓の分野であるアミノクライゼン転位反応にこれを拡張すべく本研究に着手した。

出発原料となるアリルアリールアミンについては、芳香族アミンの N-アリル化が必ずしも容易ではない。たとえば、Marcinkiewicz らは 1-ナフチルアミンを常法にしたがって臭化アリルと炭酸カリウム存在下にアセトン中で煮沸還流してアリル化しているが、精製が困難で目的物をわずかに 11.2% の収率で得ているに過ぎない。これに対して N-トシルアリールアミン類はアリル化が容易であり、かつトシル基の存在が転位を有利にすることが予想されたので、本研究においては転位原料として N-アリル-N-トシル体 (2) を用いることにした。

II. 実験結果と考察

1. 転位反応 4-(N-アリル-N-トシルアミノ) 体 (2) から 3-アリル-4-N-トシルアミノ体 (3) への 213.1 ± 0.2°C における転位反応の結果を 表 1a~c に示した。表 1a は常圧下、表 1b は 12~13 mmHg 減圧下、表 1c は 2~3 mmHg 減圧において、いずれも (2) 2.00 g

を無溶媒で加熱転位させた結果である。

表 1a 4-(N-アリル-N-トシルアミノ) ナフタル酸-N-メチルイミド (2) の転位 (常圧)

時間(分)	60	90	120	150	180	210
(3) g	0.49	0.70	0.86	0.97	0.95	0.03
%	24.5	35.0	43.0	48.5	47.5	1.5
回収原料 g	1.47	1.30	1.14	1.02	1.04	—
(2) %	73.5	65.0	57.0	51.0	52.0	—

表 1b (12~13 mmHg 減圧下)

時間(分)	60	120	180	240	270	300
(3) g	0.48	0.87	1.14	1.26	1.09	0.02
%	24.0	43.5	57.0	63.0	54.5	1.0
回収原料 g	1.51	1.13	0.81	0.73	0.83	—
(2) %	75.5	56.5	40.5	36.5	41.5	—

表 1c (2~3 mmHg 減圧下)

時間(分)	90	150	180	240	300	315
(3) g	0.68	1.01	1.13	1.30	1.27	1.03
%	34.0	50.5	56.5	65.0	63.5	51.5
回収原料 g	1.30	0.98	0.82	0.66	0.71	0.84
(2) %	65.0	49.0	41.0	33.0	35.5	42.0

表中、転位生成物 (3) の収率をまとめて 図 1 に示した。図 1 においていずれの条件でも (3) の収率は同じ線に沿って上昇するが、常圧下では 49%, 12~13 mmHg 減圧下では 63%, 2~3 mmHg 減圧下では 65% をビ

図 1 (2) の転位

ークとして以後急激に減少している。これはそれぞれ転位反応のある時点で反応混合物が分解重合するため、圧の減少とともに分解の開始が遅れることを示してい

る。このことから分解は共存する酸素によって誘発されるものと考えられる。最終的には融点 320°C 以上の、クロホルム、酢酸、ピリジン、DMF などの有機溶媒に不溶の重合物が多量に生成する。分解の経路としては、転位生成物 (3) から酸素によってヒドロパーオキシドが生成し、これが激しい分解を引き起すものと推定されるので現在その対策を検討中である。なお、クライゼン転位生成物からヒドロパーオキシドが生成することは 9-アリルオキシフェナントレンの転位生成物について確認されている²⁾。

なお、図 1 の実線の部分は 1 次反応としての直線関係を満足するものであることがわかった (図 2)。速度定数は $7.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ である。また、ジエチルアニリンを溶媒として転位させた結果を表 2 に示す。この場合も初期においては 1 次反応である (図 2 速度定数

■ 無溶媒 ● N,N-ジエチルアニリン溶媒

図 2 1 次反応としての (2) の転位

$6.1 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) が、3 時間以上では直線からはずれ、分解がおこっていることを示している。なお、この場合分解生成物の一部として転位原料 (2) および転位生成物 (3) の脱トシル化物 (9) および (14) がそれぞれ pc 上で確認された。

トシル基の導入によって転位速度が早くなることは、

表 2 N,N-ジエチルアニリン中での転位*

時間(分)	45	60	90	120	150	210	240
(3) g	0.30	0.39	0.55	0.70	0.85	1.00	1.03
%	15.0	19.5	27.5	35.0	42.5	50.0	51.5
mp	218 ~9°C	220 ~2°C	219~ 20.5°C	220 ~1°C	218 ~20°C	218 ~9.5°C	217.5 ~9.5°C
回収原料%	84.0	78.0	71.5	63.5	56.0	48.0	46.5
(2) mp	141.5 ~2.5°C	140 ~2°C	142~ 2.5°C	140~ 1.5°C	135.5 ~8°C	137.5 ~9°C	131.5 ~7.5°C

* (2) 2.00 g を N,N-ジエチルアニリン 5 mL 中で $213.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保った。

これらの定数から推測できる。すなわち、N-アリル-1-ナフチルアミンの速度定数 (無溶媒)²⁾ は 213.1°C において $0.50 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ となり、(2) の転位速度の 1/15 にすぎない。本来、クライゼン転位反応はアリルオキシ基に対して *p*-位に電子吸引基が存在する場合転位速度が若干低下することが観察されており、アミノクライゼン転位反応にも適合するものと考えられる。ナフタル酸イミド類においては 1 位と 8 位に存在するカルボニル基が電子吸引基として 4 位に作用する⁶⁾ ことが考えられる。にもかかわらず (2) の転位は N-アリル-1-ナフチルアミンに比べて早く、その原因はトシル基の存在にあるといえる。

2. 転位生成物 (3) の構造確認 (3) の構造はその元素分析値、IR および NMR の結果と矛盾しないが、なお構造既知の化合物からの誘導によって確認した。はじめに 3-アリル-4-メトキシ体 (5)⁹⁾ をトシルアミドにより置換して (3) とする反応を試みた (この反応はスルホン酸アミドのアニオンによる求核置換反応であり、類例はさきに報告した⁶⁾)。しかしこの反応生成物は目的とする (3) よりもかなり融点が高く、その IR は 3275 cm^{-1} (NH) および $1345, 1160 \text{ cm}^{-1}$ (SO_2) 以外に 965 cm^{-1} (*trans*-オレフィンの C-H 面外変角振動) に比較的強い吸収を示した。また、NMR にも 8.39τ に 3H に相当するブロードな二重線が観察されたため、置換と同時に二重結合も転位して (4) となったものと推定された。なお、この場合副生物として 3-プロペニル-4-メト

キシ体 (6)⁵⁾ を得たこともこの推定を支持している。この二重結合の転位は、DMSO 中スルホン酸アミドアニオンによるアリル基の α 位からのプロトン引き抜きに帰因するものと考えられる。

そこで (3) を DMSO 中メチラートで処理したところ予想通り同一生成物 (4) が高収率で得られた。(4) はまた、3-プロペニル-4-メトキシ体 (6) から同様に合成された。

なお、クライゼン転位化合物の構造確認によく用いられる熱あるいは酸接触による閉環反応⁵⁾を (3) に適用したところ、いずれも分解重合し、目的物を得ることはで

きなかった。酸接触による場合も、(2) の転位あるいは (3) の熱処理の場合と同様にある時点で急激に分解し、融点 320°C 以上の黄褐色重合物のみを与える。これに対して臭素による閉環反応では (7) を 80% 収率で得ることができ、アリル基が *o*-位へ転位していることを示している。

3. (2) および (3) の硫酸加水分解 (2) を 83% 硫酸 (d: 1.68) で加水分解し、目的とする 4-アリルア

ミノ体 (9) を 64% 収率で得ることができた。また、この場合 mp 271~2°C (d) のオレンジ色針状結晶が微量クロマト分離された。その IR は NH 領域 (3420, 3350, 3250 cm^{-1}) の 3 本の吸収および C=O 領域の吸収 (1650, 1630 cm^{-1}) が、たとえば 4-アミノナフタル酸-N-メチルイミド⁵⁾の吸収に酷似していることから、アミノ基は第 1 アミンに変化しているものと推測された。また NMR は 8.82 τ に 3 H 分の、7.72 τ に 2 H 分の二重線がそれぞれ観察されることから、アリル基はさら

に 2-置換プロピル基に変化し、かつ 1.95 τ にナフタリン核の 2 位のプロトンと考えられる単一線が存在することからその位置は 3 位であると推定した。したがって元素分析値を考えあわせるとこのものは 3-(2-ヒドロキシプロピル)-4-アミノナフタル酸-N-メチルイミド (10) であると推定された。つぎに述べる転位体 (3) の加水分解において (10) が得られた事実もこの構造を支持している。すなわち、(10) は図 3 に示す過程で生成するものと考えられる。これらはいずれも硫酸接触によって進行する。なお、(14) の存在は pc 上では認められたが単

図 3

離するには至っていない。

転位生成物 (3) の硫酸加水分解生成物は複雑で、目的とする 3-アリル-4-アミノ体 (14) を得ることはできず、(10) を 34% 収率で単離するにとどまった。そこで図 4 に示した経路によって (14) を合成した。すなわち、アリル基の二重結合を臭素付加によって保護したのち、加水分解する経路である。しかし、(3) に直接臭素を反応させると閉環して (7) が生成するため、あらかじめトシルアミノ基をアセチル化して (11) としたのち、臭素付加 (12)、加水分解 (13)、脱臭素化反応 (14) を順次行なった。本法によると (12) の精製が困難である以外は比較的容易に (14) を得ることができる。

なお、臭素による閉環化合物 (7) は 83% 硫酸で容易

図 4

に加水分解して相当する脱トシル化物(8)を高収率で生成する。しかし、(8)は不安定でジオキサン、氷酢酸中で加熱すると一部分解のおこることがpcで確認された。したがってこの精製は室温でエタノールでよく洗浄するにとどめた。

III. 実 験

1. 4-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド(1)
前報¹⁾にのべた方法によって合成した。mp 260~261°C。

2. 4-(N-アリル-N-トシルアミノ)ナフタル酸-N-メチルイミド(2) (1) 109 g (0.287 モル) と炭酸カリウム 59.4 g (0.430 モル) を DMF 600 ml 中で激しくかきまぜながら 80~90°C に保ち、これに臭化アリル 51.6 g (0.430 モル) を 15 分間で滴下し、さらに 2.5 時間同温度でかくはんをつづけた。放冷後 1.3 l の水にあげ、析出物をろ過し、0.5% カセイソーダ水溶液で洗浄して、混在する微量の未反応物を除き、ついで水、希塩酸、水で順次洗浄してほとんど純粋な目的物を得た。収量 119.7 g (収率 99.3%)、mp 141~2°C。エタノールから再結晶して得た純品は mp 141~2°C の白色針状結晶。

分析値 N : 6.58%, C : 65.67%, H : 4.86%

$C_{23}H_{20}N_2O_4S$ としての計算値

N : 6.66%, C : 65.70%, H : 4.79%

IR (KBr 錠剤法) : 1700, 1660 (C=O), 1350, 1160 (SO_2), 935 cm^{-1} (C-H, 末端オレフィン)。

NMR (溶媒 : $CDCl_3$, 内部標準 : TMS) : 1.32~3.05 τ (9 H, 芳香核プロトン), ca 4.4 τ (m., 1 H, $CH_2CH=CH_2$), 4.95 および 5.15 τ (それぞれ微細構造の d., 2 H, $CH=CH_2$), 5.70 τ (b.d., 2 H, N- CH_2 -CH=), 6.47 τ (s., 3 H, CH_3 -N), 7.55 τ (s., 3 H, CH_3 - C_6H_4 -)。

3. 3-アリル-4-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド(3)への転位

i. 無溶媒での転位 (2) 2.00 g を試験管にとり、2~3 mmHg に減圧したのち、あらかじめ 230°C に加熱した油浴に 1 2/3 時間浸せきした。放冷後、内容物を DMF 10 ml で洗い出し、1% カセイソーダ 100 ml にあけて沈でんさせた。これをろ過してアルカリ不溶分を除き、不溶分はクロロホルム 25 ml に溶解し、0.5% カセイソーダ 25 ml で 2 回抽出した。アルカリ溶液をあわせ、塩酸酸性にすると白色結晶 1.49 g, mp 217.5~9°C が得られた。収率 74.5%。酢酸から再結晶して得た純品は mp 223~3.5°C の白色針状結晶。

分析値 N : 6.61%, C : 65.64%, H : 4.87%

$C_{23}H_{20}N_2O_4S$ としての計算値

N : 6.66%, C : 65.70%, H : 4.79%

IR (KBr 錠剤法) : 3275 (NH), 1700, 1660 (C=O), 1350, 1165 (SO_2), 920 cm^{-1} (C-H, 末端オレフィン)。

NMR (溶媒 : DMSO- d_6 , 内部標準 : TMS) : 1.65~2.80 τ (8 H, 芳香核プロトン), ca 4.3 τ (m., 1 H, $CH_2CH=CH_2$), ca 4.9 τ (微細構造の b.d., 2 H, $-CH=CH_2$), ca 6.6 τ (solv. imp. と重なる $CH_2CH=CH_2$), 6.68 τ (s., 3 H, CH_3 -N), 7.64 τ (s., 3 H, CH_3 - C_6H_4 -)。

一方、クロロホルム溶液は水洗、乾燥(硫酸マグネシウム)後、減圧下に蒸発乾固し、未反応原料 0.51 g, mp 130.5~7°C を回収した。回収率 25.5%。

さらに 1) 常圧下, 2) 12~13 mmHg, 3) 2~3 mmHg 減圧の 3 条件下で (2) 2.00 g を 213.1 $\pm$ 0.2°C に加熱反応し、上記と同様に処理した結果を表 1a~c (II. 1.) に示した。

ii. N,N-ジエチルアニリン中での転位 (2) 2.00 g を試験管中ジエチルアニリン 5 ml に溶解し、213.0 $\pm$ 0.2°C に保った油浴中に浸せき、一定時間ごとにとり出し、反応混合物をそれぞれ 10% 塩酸 100 ml にあけて結晶化し、この結晶をさらに塩酸で洗浄後、1% カセイソーダで抽出して i. と同様にアルカリ可溶分と不溶分とに分け表 2 (II. 1.) の結果を得た。

4. 3-プロペニル-4-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド(4) 転位生成物(3)の構造を確認する目的でつぎのようにして(3)を合成しようと試みたが結果的には(3)は得られず、(4)が得られた。

i. 3-アリル-4-メトキシナフタル酸-N-メチルイミド²⁾(5)からの合成 ベンゼンとの共沸によって脱水した DMSO 30 ml に *p*-トルエンスルホン酸アミド 3.68 g (0.021 モル) を溶解し、さらにナトリウムアミド 0.84 g (0.021 モル) を加えて中和したのち、3-アリル-4-メトキシ体 3.02 g (0.011 モル) を加えて 80°C で 5.5 時間かくはんした。反応混合物を 300 ml の 1% カセイソーダ水溶液にあげ析出物をろ別したのち、ジオキサンから再結晶して mp 169~70°C の黄色針状結晶 30 mg を得た。このものは混融試験および IR スペクトルからアリル基の 2 重結合が 1 位へ転位した 3-プロペニル-4-メトキシナフタル酸-N-メチルイミド²⁾(6) (mp 171.5~2°C) であることを確認した。

また、アルカリ溶液は塩酸酸性にして mp 211~39°C の黄色粉末 2.90 g を得た。ジオキサンから再結晶(活性炭処理)して得られた粉末 0.91 g は mp 225.5~34°C を示し、かなり不純なもので精製困難であったのでこれ以上追求しなかった。しかしこのロ液を放置するとさら

に淡黄色針状結晶 0.33 g (mp 250.5~1°C) が得られ、このものは IR スペクトルに *trans*-オレフィンの C-H (965 cm^{-1}) が観察されたことおよび NMR から (4) であると推測された。そこでつぎに述べる方法で (4) を合成し、それとの混融試験, IR からこの推測に誤りないことを確認した。

ii. 3-アリル-4-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド (3) からの合成 (3) 1.50 g (0.036 モル) を DMSO 20 ml に溶解し、かくはん下 60°C に保った。これに、金属ナトリウム 0.17 g (0.072 グラム原子) をメタノール 10 ml に溶解した液を一度に加えて 2 時間かくはんをつづけた。放冷後内容物を 150 ml の水にかけ、塩酸性にして mp 242~3.5°C (d) の結晶 1.46 g (収率 97%) を得た。これをジオキサンおよび DMF から各 2 回再結晶し、mp 256~6.5°C (d) の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 N : 6.70%, C : 65.55%, H : 4.87%

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ としての計算値

N : 6.66%, C : 65.70%, H : 4.79%

IR (KBr 錠剤法) : 3275 (NH), 1700, 1660 (C=O), 1345, 1162 (SO_2), 965 cm^{-1} (C-H, *trans*-オレフィン)。

NMR (溶媒: DMSO- d_6 , 内部標準: TMS) 1.80~2.68 τ (8 H, 芳香核プロトン), ca 3.8 τ (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.68 τ (s., 3 H, CH_3-N), 7.64 τ (s., 3 H, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$), 8.39 τ (b.d., 3 H, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$)

iii. 3-プロペニル-4-メトキシナフタル酸-N-メチルイミド²⁾ (6) からの合成 (6) 1.81 g (0.0065 モル), α -トルエンスルホン酸アミド 2.20 g (0.013 モル), ナトリウムアミド 0.50 g (0.013 モル) および DMSO 15 ml を i. と同様に 85°C で 5 時間処理した。放冷後、1% カセイソーダ水溶液 160 ml にかけ、不溶物 0.28 g, mp 157~62°C を得た。ジオキサンから再結晶して得た mp 169~70°C の淡黄色針状結晶は混融試験および IR から回収原料であることを確認した。回収率 15.5%。カイセソーダ溶液は活性炭処理後、塩酸性とし mp 226~34°C の結晶 1.50 g を得た。ジオキサン 50 ml から再結晶して 0.27 g の黄色粉末を得たが、このものは mp 229.5~32.5°C を示し、その IR から原料の加水分解生成物、3-プロペニル-4-ヒドロキシナフタル酸-N-メチルイミド²⁾であることを確認した。15.7%。また、また、再結晶母液は一たん蒸発乾固したのち、改めて DMF から再結晶し、mp 250~50.5°C (d) の黄色針状結晶 0.72 g を得、混融試験と IR から (4) であることを確認した。収率 27%。

5. 5-メチル-9-ブロムメチル-5,6,8,9-テトラヒドロ

-4H-インドロ[5,6,7-de]イソキノリン-4,6-ジオン(8)

i. 10-トシル-(8) (7) (3) 3.46 g (0.0082 モル) を DMF 25 ml に溶解、さらに炭酸カリウム 1.70 g をけん濁させ、これに臭素 1.9 g (1.45 倍モル)-DMF 5 ml の溶液を室温で加えて 2 時間かくはんした。析出物をロ別、1% カセイソーダついで水で洗浄した。3.29 g, mp 206.5~8°C (d), 収率 80%。氷酢酸ついで DMF から各 2 回再結晶し mp 211~212°C の淡黄色針状結晶を得た。

分析値 N : 5.43%, Br : 16.15%

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$ としての計算値

N : 5.61%, Br : 16.03%

IR (KBr 錠剤法) : 1705, 1660 (C=O), 1360, 1175 cm^{-1} (SO_2)

ii. (7) の硫酸加水分解による (8) の生成 (7) 0.30 g を 83% 硫酸 3 ml に溶解し 50~55°C に 25 分間保った。反応混合物を氷水 30 ml にかけ、生じた沈殿を水および希アンモニア水で洗浄し、乾燥した。0.18 g, 190°C 付近から徐々に着色分解、粗収率 87%。このものはジオキサンや酢酸中で加熱すると一部分解し (pc で確認), 再結晶することができなかったため室温下エタノールでよく洗浄するのみで元素分析を行った。

分析値 N : 8.13%, Br : 23.27%

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$ としての計算値

N : 8.12%, Br : 23.15%

IR : 3300 (NH), 1680, 1640 cm^{-1} (C=O)。

6. 4-(N-アリル-N-トシルアミノ)ナフタル酸-N-メチルイミド (2) の硫酸加水分解 (2) 5.00 g を 83% 硫酸 25 ml とともに振りまぜながら 60°C に 2 時間保った。反応混合物ははじめけん濁状態であったが、しだいに溶解し赤色を呈した。放冷後約 500 ml の氷水にかけ、カセイカリでアルカリ性としたのち、100 ml のクロロホルムで各 3 回抽出した。クロロホルム層は水洗後硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下に蒸発乾固した。黄色粉末 2.30 g。これを中性アルミナ (Woelm 社製)-アセトン系でクロマト分離し、mp 169.5~74.5°C と mp 161~7°C の黄色粉末をそれぞれ 1.57 g, 0.45 g, また、mp 271.5~2°C (d) のオレンジ色針状結晶 0.12 g を得た。前者はあわせてエタノールから再結晶し、mp 174.5~5.5°C 黄色針状結晶を得、元素分析値, IR および NMR から 4-アリルアミノナフタル酸-N-メチルイミド (9) であることを確認した。粗収率 64%。

分析値 C : 72.09%, H : 5.22%, N : 10.51%

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値

C : 72.17%, H : 5.30%, N : 10.52%

IR (KBr 錠剤法): 3400 (NH), 1690, 1640 (C=O), 1630 (C=C), 915 cm^{-1} (C-H 末端オレフィン)。

NMR (溶媒: DMSO- d_6 , 内部標準: TMS): 1.24~3.39 τ (5 H, 芳香核プロトン), 2.05 τ (b.t., 1 H, -NH-), ca 3.93 τ (m., 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), ca 4.6, 4.7, 4.9 τ (それぞれ微細構造の s., 2 H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 5.98 τ (微細構造の d., 2 H, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 6.63 τ (s., 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$)

また, mp 271.5~2°C (d) のオレンジ色針状結晶は氷酢酸および DMF から各 1 回再結晶した。mp 271~2°C (d)。このものは元素分析値, IR, NMR から 4-アミノ-3-(2-ヒドロキシプロピル)ナフタル酸-N-メチルイミド (10) であることを確認した。

分析値 C: 66.80%, H: 5.52%, N: 9.58%
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ としての計算値

C: 67.59%, H: 5.67%, N: 9.86%

IR (KBr 錠剤法): 3420, 3350, 3250 (NH, OH), 1650, 1630 cm^{-1} (C=O)

NMR (溶媒: DMSO- d_6 , 内部標準: TMS): 1.38~2.60 τ (4 H, 芳香核プロトン。このうち 1.95 τ (s., 1 H) に 2 位のプロトン), 6.68 τ (s., 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 7.22 τ (d., 2 H, N- $\text{CH}_2\text{-CH-}$), 8.82 τ (d., 3 H, -CH-CH_3)。

7. 3-アリル-4-N-トシルアミノナフタル酸-N-メチルイミド (3) の硫酸加水分解 (3) 4.0 g を 83% 硫酸 20 ml にけん濁し, 振りまぜながら 55~60°C に 35 分間保った。反応混合物はしだいに溶解し, 均一な赤色溶液となった。放冷後 180 ml の水にあげ析出物をろ別水でよく洗浄した。このものの pc* は数種の物質の混合物であることを示しており, 再結晶法あるいはアルミナカラムによる分離精製を種々試みたがいずれからも単品を得ることはできなかった。しかし, 前記のロ液から新たに結晶が析出し, これをろ別して mp 270°C (d) の黄色粉末 0.86 g を得た。このものは pc, IR, および熔融試験により前述の (10) と同一物であることを確認した。収率 34%。

8. 3-アリル-4-アミノナフタル酸-N-メチルイミド (14) の合成

i. 3-アリル-4-(N-アセチル-N-トシルアミノ)ナフタル酸-N-メチルイミド (11) (3) 2.90 g (0.007 モル) をピリジン 10 ml に溶解し, これに無氷酢酸 3 ml を加えて室温で 2 昼夜放置後析出した結晶を集めた。2.06 g, mp 179~180.5°C, 収率 64%。氷酢酸から再結晶し, mp 180.5~2°C の白色針状結晶を得た。

* pc は東洋口紙 No. 50 (2×40 cm) を α -ブromanナフタリンのベンゼン溶液 (10%) で前処理したものを用い, α -ブromanナフタリン飽和 80% 酢酸水溶液で展開した。

分析値 C: 64.56%, H: 4.84%, N: 6.23%
 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ としての計算値

C: 64.92%, H: 4.80%, N: 6.06%

IR (KBr 錠剤法): 1710, 1660 (C=O), 1350, 1160 (SO_2), 920 cm^{-1} (C-H, 末端オレフィン)。

ii. 3-(2,3-ジブロムプロピル)-4-(N-アセチル-N-トシルアミノ)ナフタル酸-N-メチルイミド (12) 氷酢酸 15 ml に (11) 1.76 g をけん濁し, 50~60°C で激しくかきまぜながら臭素約 0.2 ml を加え, 1.5 時間反応させた。放冷後, ろ過して mp 159.5~162°C (d) の淡黄色結晶 2.15 g を得た。このものを氷酢酸で 1 回, DMF-氷酢酸で 3 回再結晶し, mp 203~3.5°C の白色板状結晶を得た。

分析値 N: 4.57%, Br: 24.10%

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ としての計算値

N: 4.50%, Br: 25.68%

IR (KBr 錠剤法): 1705, 1665 (C=O), 1360, 1170 cm^{-1} (SO_2)

iii. 3-(2,3-ジブロムプロピル)-4-アミノナフタル酸-N-メチルイミド (13) (12) 0.62 g を 83% 硫酸 6 ml に溶解し, とときどき振りまぜながら 50~60°C に 4 時間保った。放冷後, 60 ml の水にあげ析出する沈でんをろ別した。黄色粉末 0.37 g, mp 189°C (d), 粗収率 87%。氷酢酸, および DMF-メタノールから各 1 回再結晶し mp 201.5°C (d) の黄色プリズム状結晶を得た。

分析値 N: 6.56%, Br: 37.64%

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値

N: 6.58%, Br: 37.51%

IR (KBr 錠剤法): 3480, 3375, 3270 (NH), 1680, 1630 (C=O)。

iv. 3-アリル-4-アミノナフタル酸-N-メチルイミド (14) (13) 0.22 g を亜鉛末 0.20 g とともに氷酢酸 15 ml 中で 1 時間煮沸還流した。放冷後不溶物を除去, ロ液を減圧下に蒸発乾固した。残さを DMF 1.5 ml に溶解して少量の不溶物を除いたのち水 20 ml 中に注ぎ析出する沈でん物を集めた。0.13 g, mp 178.5~181.5°C, 収率 94%。エタノールおよび氷酢酸-メタノールから各 1 回再結晶し, オレンジ色の長針状結晶を得た。mp 185~5.5°C。

分析値 C: 72.15%, H: 5.26%, N: 10.52%

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値

C: 72.17%, H: 5.30%, N: 10.52%

IR (KBr 錠剤法): 3480, 3380, 3280 (NH), 1680, 1630 (C=O), 915 cm^{-1} (C-H, 末端オレフィン)。

NMR (溶媒: DMSO- d_6 , 内部標準: TMS): 1.21~

2.52 τ (4 **H**, 芳香核プロトン。このうち1.91 τ (s., 1 **H**) に2位のプロトン), 2.97 τ (b.s., 2 **H**, NH_2), ca 3.9 τ (m., 1 **H**, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.68, 4.75, 4.96 τ (それぞれ微細構造の s., 2 **H**, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.49 τ (b.d., 2 **H**, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.62 τ (s., 3 **H**, CH_3-N)。

本研究の実験の一部は古川安, 田中俊太郎両君によって行われた。元素分析, NMR 測定は岡部澄子, 吉田瑞子両氏が担当され, また, 日本化薬(株), 三井東圧(株), 三菱製紙(株), (株)リコーのご好意によるところも多い。記して感謝の意を表する。

(本報告の一部は昭和46年度日本化学会東北地方大会で講演発表した。講演要旨集 p. 37)

文 献

1a) F.B. Dains, R.Q. Brewster, J.S. Blair, W.C.

Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.* **44** 2638 (1922)

b) F.L. Carnahan, C.D. Hurd, *ibid.* **52** 4586 (1930)

2) S. Marcinkiewicz, J. Green, P. Mamalis, *Tetrahedron* **14** 208 (1961)

3) K.C. Brannock, R.D. Burpitt, *J. Org. Chem.* **26** 3576 (1961); G. Opitz, *Ann.* **650** 122 (1961); J. Ficini, C. Barbara, *Tetrahedron Lett.* **1966** 6425; R.K. Hill, N.W. Gilman, *ibid.* **1967** 1421; R.K. Hill, G.R. Newkome, *ibid.* **1968** 5059

4) Y. Makisumi, *Tetrahedron Lett.* **1966** 6413
Y. Makisumi, T. Sasatani, *ibid.* **1969** 543

5) 稲田, 芝崎, 古川, 岡崎, 有合化 **30** 549 (1972)

6) 稲田, 城崎, 岡崎, 有合化 **30** 643 (1972)

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年分(12冊)がとじられるようになっています。

合本ファイル1部 **300円** (送料実費下表参照) の上前金にてお申込み下さい。

小 包 料 金 表

(単位円)

地 帯 別	地 帯 内 都 道 府 県 名	1~3部 1 Kgまで	4~7部 2 Kgまで	8~15部 4 Kgまで	16~24部 6 Kgまで
第1地帯	東京都23区内	150	180	240	300
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	200	250	350	450
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	300	350	450	550
第3地帯	山口, 北海道, 九州7県	400	450	550	650

㊤ 113 東京都文京区本郷 2-39-7 越惣ビル 有機合成化学協会 合本用ファイル係