(昭和52年10月3日受理)

ナフト〔2,1-*b*〕フランの新合成法

木 藤 武 利*・大 田 弘 毅*・原 田 義 美*

A New Synthesis of Naphtho〔2,1-*b*〕furan

Taketoshi KITO*, Kōki OTA* and Yoshimi HARADA*

Naphtho〔2,1-*b*〕furan was obtained in a good yield when alkali 2-naphthyl oxide or a mixture of 2-naphthol and alkali carbonate was heated in ethylene glycol monoalkyl ether at high temperatures in an autoclave. Although ethylene glycol monoacetate can be used in place of the monoalkyl ether, the yield was poor. The mechanism is being investigated.

2-ナフトールのアルカリ塩とアルコールの混合物をオートクレーブ中で加熱すると、1-アルキル-2-ナフトールが好収率で得られる¹⁾。この反応はフリーデル・クラフツ反応と異なりアルカリ条件下で進む。アルコールとしては、 $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n=3\sim 8, 12$) やベンジルアルコールが用いられる。しかしこの反応で2-アルキルオキシエタノール(エチングリコールモノアルキルエーテル)

をアルコールの代りに用いると、生成物は期待される1-(2-アルキルオキシエチル)-2-ナフトールではなく、ナフト〔2,1-*b*〕フラン(1)となった。

(1)は今まで次の二製法で合成されている。第1は2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドとプロモ酢酸エチルの縮合によってアルデヒドエステルを得、これを水酸化ナトリウム溶液で加水分解して相当する酸とした後、無水酢酸と酢酸ナトリウムの存在下で環化してフランとする方法で²⁾、57%と好収率であるが多工程を要し、また第2段階で多量のタール状物質を生成する(追試で確認した)。第2の製法は、2-スチリルフランの光化学的脱水素化反応であるが³⁾、収率が極めて低い。

これらに対して本合成法は、次例のように極めて簡単に合成できる。まず300 mlの電磁かきまぜ式オートクレーブ中に、12.6 g (0.0692 モル) のカリウム 2-ナフトルオキシドと 50 ml の 2-エトキシエタノール(エチルセロソルブ)を入れる。内部を窒素で置換した後、270°C で5時間加熱する。最高圧は 30 kg/cm² に達する。反応終了後オートクレーブを急冷し、反応内容物を2%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して未反応の2-ナフトールを除く。次に無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧蒸留法によって(1)を得る。収率 41%; mp 56°C (文献値²⁾ 60~61°C); bp 95~100°C (1 mmHg); IR (cm⁻¹) 807 (m), 748 (s)。

種々の反応結果を、表1に示す。高分解能マスペクトルによって得られた分子式(C₁₂H₆O)は、元素分析

* 九州工業大学工業化学教室 ( )

* Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology ( )

値とよく一致する (分析値 C 85.22, H 4.93%; $C_{12}H_8O$ としての計算値 C 85.69, H 4.79%)。NMR, IR, UV, MS, mp, さらにガスクロマトグラフィーの保持時間(カ

Table 1 Reaction conditions and the yield of naphtho [2,1-*b*] furan

2- $C_{10}H_7OM$ (g)	$HO(CH_2)_2OR$ (50 ml), R	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^{a)} (%)
K (11.6)	CH ₃	270	5	34
K (12.6)	C ₆ H ₅	270	5	41
Na (8.59)	C ₆ H ₅	270	10	40
H (6.00) ^{b)}	C ₆ H ₅	280	5	33
H (6.96) ^{b)}	C ₆ H ₅	260	36	86
H (8.07) ^{c)}	C ₆ H ₅	260	36	18
K (8.64)	H	260	8	33 ^{d)}

a) Product: (1). b) Twenty grams of K_2CO_3 was added.
c) Twenty grams of Na_2CO_3 was added. d) Product: (2).

ラム: OV-225, 分析温度 180°C) などは, Emmott の方法²⁾で合成した (1), または Loader の報告³⁾の UV, MS の結果とよく一致した。

フェノールアルカリ塩を酢酸アルキルと共にオートクレーブ中で 150°C 以上に加熱すると, アルキルフェニルエーテルが好収率で得られることは, すでに報告した⁴⁾。そこで 2-ナフトール, 酢酸 2-ヒドロキシエチル(エチレンジグリコールモノアセタート) および炭酸カリウムを, オートクレーブ中, 260°C で 12 時間加熱して, (1) が生

成することを GC-MS 法で確認したが, 少量であった。

現在, 反応機構は検討中であるが, 2-ナフトールのアルキル化がおり, 1-(2-アルキルオキシエチル)-2-ナフトールを, 続いて内部 *O*-アルキル化による環化から化合物 (2) を生成し, 次の (2) が脱水素されて (1) に変化するという機構には, 多少疑問が残る。

本合成法を拡張できるか否かを調べるため, 2-アルキルオキシエタノールの代りに 3-アルキルオキシ-1-プロパノール (トリメチレンジグリコールモノアルキルエーテル) を用い, カリウム 2-ナフチルオキシドと反応を, 270°C で 10 時間行ない, bp 100~110°C (0.3 mmHg) の少量の留分を得た。このものは (3) の水素化物が主成分であった。

文 献

- 1) T. Kito, K. Ota, *J. Org. Chem.*, **42**, 2020 (1977)
- 2) P. Emmott, R. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3144; T.J. Batterham, J.A. Lamberton, *Aust. J. Chem.*, **17**, 1305 (1964)
- 3) C.E. Loader, C.J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1677
- 4) T. Kito, N. Yanai, I. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3490 (1972); T. Kito, K. Yamamoto, I. Hirao, *ibid.*, **50**, 706 (1977)