

## ジナフチルケトンの合成 (Ⅱ 報)

野 路 末 吉  
島 尾 一 郎

## Synthesis of Dinaphthylketone (Ⅱ)

Sueyosi NOZI

Itiro SIMAO

When 1-naphthoylchloride and naphthalene have been reacted with anhydrous  $\text{AlCl}_3$  in carbon disulfide solution, 1, 1'-dinaphthylketone has been obtained as the chief product. But in this case we have assumed the presence of 1, 2'-substituted product as byproduct in the reaction product. This experiment have succeeded and verified the isolation of 1, 2'-dinaphthylketone.

## 1. 緒 言

ジナフチルケトンには3種の異性体があり、その製法も二、三報告されている。<sup>1~4)</sup>我々はさきに1-ナフトイルクロライドとナフタリンとを無水塩化アルミニウムを縮合剤として二硫化炭素溶媒中で反応せしめ、1,1'-ジナフチルケトンを容易に合成することを報告したが、<sup>5)</sup>その反応生成物中には主成分の1,1'-体のほか1,2'-体の副生することが推定される故、今回その分別と単離を確認せんと本実験を行った。

## 2. 実 験

## 2. 1 試 料

ナフタリンは再結品を、二硫化炭素、無水塩化アルミニウムはいづれも市販一級品を用いた。また1-ナフトイルクロライドは次の順序で本実験室にて合成したものをを用いた。すなわちナフタリンと臭素より1-ブromナフタリン (b. p. 141—4°C/15mmHg, 収率73%)を得、これをグリニヤール法で炭酸ガスと反応せしめて1-ナフトエ酸 (m. p. 159—161°C, 収率46%)とする。また他法としてナフタリンをホルマリン塩酸法 (塩化亜鉛触媒)により1-クロルメチルナフタリン (b. p. 154—5°C/14mmHg, 収率71%)とし、これをアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化により1-ナフトエ酸 (m. p. 159—160°C, 収率63%)とした。つぎにこの1-ナフトエ酸と五塩化リンとを反応せしめ1-ナフトイルクロライド (b. p. 165—7°C/14mmHg, 収率93%)とした。

## 2. 2 実 験 法

一般にフリーデル・クラフト反応を行うような忌湿状態を保った四口フラスコを用い、1-ナフトイルクロライド13g, ナフタリン8.7gを二硫化炭素50mlに溶解し、30°Cに加温し、かきまぜながら塩化アルミニウム粉末13.5gを徐々に加える。その後さらに40—45°Cで2時間かきまぜ反応せしめ、これを水—塩酸中に注ぎ加水分解し、この液を加温して二硫化炭素を留去後、ベンゼン150mlし塩酸層を分離、ベンゼン層を希塩酸さらに水で3回洗浄し、さらに希アルカリ溶液と水で

清浄する。次にベンゼンを留去し残液を減圧蒸留する時は b. p. 247—51°C/7mmHg で黄色の粗ケトン 14.2g (収率73.7%)を得た。

これをアセトンより再結晶するときは m. p. 99—100°C の無色結晶物 7.5g を得る、これは明らかに本反応の主成分 1,1'-ジナフチルケトン (I) である。一方この母液よりアセトンを留去せしめ、リグロインで再結晶するとやや透明な淡黄色塊状結晶 (A) と不透明な黄白色小粒状の結晶 (B) の二種類析出する故、これ等を丁寧に肉眼で選別し、(A) をアセトンより再結晶するときは m. p. 98—100°C の無色結晶となり (I) と同一のものが得られる。また (B) をエタノールより再結晶するときは m. p. 134—6°C の無色結晶が得られる。さらにアセトン母液およびエタノール母液より各溶媒を留去し、リグロインによる再結晶と分離を行い、それぞれを再結晶する。この操作をくり返し、(I) m. p. 98—100°C の結晶 12.3g (収率64%) と (II) m. p. 134—6°C の結晶 1.3g (収率6.7%) が得られた。この両者の融点はそれぞれ文献値と一致し、1,1'-ジナフチルケトン (I) と 1,2'-ジナフチルケトン (II) であることが確かめられた。なお元素分析値は次の如し (括弧内は計算値)。

(I) C : 89.43% (89.34%), H : 5.18% (5.00%)。

(II) C : 89.05% (89.34%), H : 4.97% (5.00%)。

### 3. 考 察

ナフタリンの陽性試薬による置換反応は一般にその 1-位に起き易いことは既に多くの実験例で示されているが、二硫化炭素溶媒中における フリーデル・クラフト反応による アシル化においてはその 2-位も若干攻撃をうけることが想定されている。けれどもその反応条件が未だ明解にされておらず、その生成率も小なるため分別はなかなか困難な場合が多い。幸いに本実験では両者がリグロイン溶液より異った結晶形として別々に析出することによりそれらの分別に成功した一例と考えられる。なおこのような例として既報のアセトナフトンピクラートの場合がある。

また試料合成実験中 1-クロルメチルナフタリンのアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化の場合、条件によっては理論量以上の過マンガン酸カリウムが消費され収量は却って低下するのを認めたが、これは側鎖のみならず核も侵されるためかと思われる。

### 4. 結 言

1-ナフトイルクロライドとナフタリンを二硫化炭素中で無水塩化アルミニウムにより反応せしめるときは主成分として 1,1'-ジナフチルケトンをうるが、この際さらに少量の 1,2'-ジナフチルケトンが副成することを見出しその単離に成功した。両者の比は本実験の場合は大体 10 : 1 であった。

### 文 献

- 1) F. F. Blicke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2843.
- 2) Tschitschibabin, C., 1914 I, 1658.
- 3) Grignard, et al., A. ch., [9] **12**, 382.
- 4) Beckmann, et al., Ber., **56**, 353.
- 5) 野路, 桑田, 富大工紀要, **12**, 36.
- 6) 野路, 島尾, 富大工紀要, **11**, 38.

(昭和37年10月31日受付)