

アセトナフトンの合成

野 路 末 吉
島 尾 一 郎

Synthesis of β -Acetonaphthone

Suyeyosi NOZI
Itirō SIMAO

We have intended to prepare β -Acetonaphthone by the Friedel-Crafts reaction of Naphthalene and Acetylchloride in the presence of anhydrous Aluminium chloride using Nitrobenzene as solvent. About 50% yield of β -isomer is directly obtained by filtration from the reaction product, and the remainder was separated from the mother liquor by means of picrate. Thus the distribution ratio of two isomer (α - and β -isomer) in this reaction product was about 78:22.

1. 緒 論

ナフタリンと塩化アセチルを塩化アルミニウム等の存在でフリーデル・クラフト反応にて縮合させるとアセトナフトン（メチルナフチルケトン）が得られるが、この際生成物は常に α -体と β -体の混合物であり、両者の割合は反応条件により特に使用される溶媒の種類によつて大きく影響される。反応生成物中の α -アセトナフトンの割合については次の様に種々な報告がある、ジクロルメタン^{1),2)}:98%;二硫化炭素^{2),3)}:50~60%;クロルベンゼン²⁾:65~75%;ニトロベンゼン⁴⁾:10%。また溶媒としてニトロベンゼン⁵⁾を使用した場合の β -アセトナフトンの割合は89%, 70~75%, 72~74%（赤外線分析測定）と報告されている。かくの如く α -および β -アセトナフトンは他のナフタリンのモノ置換体類と同様にその定量的分離がきわめて困難なため一定していない。

著者は β -アセトナフトンを合成する目的でニトロベンゼンを溶媒として用いる由良等⁶⁾の方法に従つて反応を行つた。但し由良等は反応蒸留物中の異性体の分離は行わず全部を β -体としているが、我々はやはり α -体も混成していると思ひ明らかにその分離を行つた。

2. 実 験

(I) 試 料

ナフタリンは工業用品を一回蒸留し、エタノールで再結晶する。塩化アセチルは氷酢酸と三塩化リンより合成し48~53°Cの留分を取る。塩化アルミニウムは試薬一級品の淡黄色塊状物を粉末として用いた。

(II) 実 験 方 法

反応：かきまぜ機、温度計、ガス排出口をつけた500CCの四頸フラスコにナフタリンを入れニトロベンゼンに溶解し、塩化アセチルを加え10°Cに冷却し、激しくかきまぜつつ塩化アルミニウム

を徐々に加える。反応後内容物を氷-稀塩酸中に注ぎ加水分解を行い、稀塩酸、水、稀炭酸ナトリウム、水で二回洗浄し、塩化カルシウムで乾燥後、減圧蒸留にかけ $166 \sim 170^{\circ}\text{C}/13\text{mm Hg}$ の留分を集める。この留分は α および β -アセトナフトンの混合物であるが、蒸留の際未反応のナフタリンが溶媒のニトロベンゼンと共に留出するので冷却器中に固化することなく好都合である。

異性体の分離：上に得た α および β -アセトナフトン混合物は常温で放置すると固化する (M.P. $51 \sim 4^{\circ}\text{C}$)。これを 10°C に冷却しブフナー漏斗に移し吸引しつつ上からよく圧して油状物を出来るだけ除去し、更にエタノール 3 CC にて洗浄すると M.P. $54 \sim 55.5^{\circ}\text{C}$ の β -アセトナフトンが白色結晶として得られる (収率約 48%)。

なお口液に移った部分はピクラートを作つて次の様に分離した。ピクリン酸 23g をエタノール 300 CC に溶解し、それに前記口液 (洗浄に用いたエタノールは減圧下加温して除しておく) 17g を加えると結晶が析出するが、これをそのまま加熱溶解せしめ冷却すると黄色結晶のアセトナフトンピクラート (以後ピクラートと略称する) が生ずる。 α -体のピクラートは β -体のそれに比し溶解度が小さいため最初に液から析出するから分取される。この結晶はエタノールより再結晶を行なうと容易に α -体ピクラートの純品 (M.P. $117 \sim 8^{\circ}\text{C}$) が得られ文献値と一致する。 α -体ピクラートを除去した母液を濃縮すると析出する結晶は M.P. $81 \sim 2^{\circ}\text{C}$ のものを得る事が多いが (この結晶をエタノールより再結晶しても融点の上昇はない)、これはなお少量の α -体を伴う β -体ピクラートであつて、よく注意して見ると二種の結晶が存在する。そこでそのまま静かに加温するとその一種 (β -体ピクラート) は溶解する、これを手早く傾斜により他の一種の結晶分 (α -体ピクラート) と分別する。この結晶分はエタノール再結晶により M.P. $117 \sim 8^{\circ}\text{C}$ の α -体ピクラートを得る。かくして α -体ピクラートを除去した残液を冷却し得た結晶を更にエタノールで再結晶すると M.P. $86 \sim 7^{\circ}\text{C}$ となり、先に得た β -体より作つたピクラートの融点と一致する。かくの如く著者は分別結晶と溶解度の差による分離法を繰返して α -体ピクラート 21.2g, β -体ピクラート 12.2g を得ることができた。なおはじめの α -体ピクラートを分離した母液より一種類のみの結晶 (殆んど β 体ピクラート) が析出することもあるが、なを α -体ピクラートが極く少量溶存していると思われる。

ピクラートの分解：ピクラートに過剰の 1% アンモニア水を加え、湯浴上で加温するとケトンは油状となつて遊離する、冷却すればピクリン酸アンモニウムの結晶も析出する。 α -アセトナフトンの場合はピクリン酸アンモニウムを口過し、口液中の油状物を分液漏斗で分別して得られる。 β -アセトナフトンは冷時固化するから約 40°C に加温し、少量の水を加えてピクリン酸アンモニウムを溶去して口別する。収率は共に定量的である。

3. 結 果

表-アセトナフトンの合成

ナフタリン：43g (1/3モル) ; 塩化アセチル：29g (1.1/3モル)

実験号	AlCl ₃ (g)	ニトロベンゼン (CC)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	アセトナフトン (g) (a)	収率 (%)	β -アセトナフトン (g) (b)
1	67	180 ^c	10~12	70	45.0	79.3	27.1
2	67	200	10~12	55	44.8	79.0	27.0
3	60	200	10~12	50	45.0	79.3	26.7
4	60	200	10~12	45	44.5	78.5	27.0
5	52	200	11~12	60	44.6	78.6	26.8

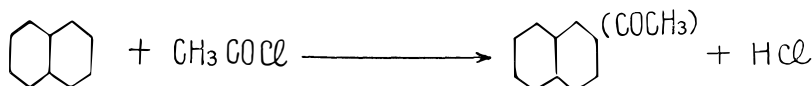
a: α -体, β -体の混合物

b: 最初に結晶を口別したもの, ピクラー特として分離したものを含まない。

c: ニトロベンゼンの量がこれより少ないと反応の終り頃に液が粘稠となり, かきまぜが困難となる。

ピクラー特分別結晶の残り(約6g)はM.P.79~82°Cである点より見て大部分が β -体であるがこれにごく少量の α -体を含むものと考えられる。以上の結果から全反応生成物中の α -体の割合は約22%であり, 残部は β -体となる。

4. 考 察



塩化アルミニウム触媒によるナフタリンのアシル化は普通の条件では α -位置に多く特に低温にてその生成率が多いようであるが, ニトロベンゼンを溶媒として使用すると β -置換体が多く生成する。著者の研究にても α -体と β -体の比は22:78であり, Bassilios²⁾, 小池等⁵⁾の報告と大体近似している。ナフタリンはニトロベンゼンに溶解する時甚しい吸熱を伴い, またそれらの間には弱い結合が恐らくナフタリンの α -位置に起るのであろうと考えられる。このため塩化アセチルと塩化アルミニウムよりできるカルボニウム・イオン($\text{CH}_3\text{C}^+\text{O}-\text{Al}^-\text{Cl}_4$)の攻撃が β -位により多いため, 他の溶媒の場合と異なり β -アセトナフトンが多く生成するのであろう。

塩化アルミニウムの量は通常のアシル化反応に用いられる量とほぼ同量の約1.2モル位で充分であった。

ナフタリンは反応を受け易いので反応時間は50分程で充分と思われる。即ち塩化アルミニウムを添加し終つて(所要時間約40分)暫らくたつと反応液は不透明になる頃から5分ほどで反応を止めて良い。これ以上続けても収量の増加はなくむしろ二置換体の生成や重合等の副反応を促がすものと考えられる。一般にナフタリンのフリーデル・クラフト反応によるアシル化の反応時間は長すぎる報告が多いように思う。

ピクラー特の分解には1%位の稀アンモニア水が適当であり, 水酸化アルカリ液では黒褐色の樹脂状物を生ずる。

本法は β -アセトナフトンの相当量が煩雑なピクラー特工程を経ず, 単に反応生成物の口過のみで分離できる利便がある。

文 献

- (1) G. Baddeley; J. Chem. Soc. 1949, S99; C.A. 43, 8371,
- (2) H. F. Bassilios and A. Y. Solem; Bull. soc. chim. France. 1952, 586; C.A. 47, 3286.
- (3) G. Lock; Monatsh. 74, 78; C.A. 38, 90
- (4) A. Pfau and A. Ofner; Helv. Chem. Acta. 9, 669; C.A. 21, 404.
- (5) 小池, 大山; 日化., 74, 971
- (6) 由良, 山本, 原, 小田; 工化, 45, 575.
- (7) Shinomiya; Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 92, 137.