

[Research Note]

Carboxylation of 2-Naphthol with Carbon Dioxide in Anisole

Takayuki IJIMA, Toru IWASE, and Tatsuaki YAMAGUCHI*

Dept. of Life and Environmental Sciences, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology,
2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, JAPAN

(Received October 24, 2005)

Carboxylation of 2-naphthol with carbon dioxide in aprotic polar solvents proceeds at the lower temperature in comparison with the Kolbe–Schmitt reaction. The carboxylation of 2-naphthol with carbon dioxide in anisole, an aprotic polar solvent, was investigated to assess the effect of the reaction conditions such as temperature and time on the product yield and selectivity.

The carboxylation of 2-naphthol attained high yield at 373 K, and yield decreased at higher temperatures. The carboxylated product consisted only of 2-hydroxy-1-naphthoic acid at 373 K, but the selectivity for 2-hydroxy-1-naphthoic acid decreased and the selectivity for 3-hydroxy-2-naphthoic acid increased at higher temperatures. In addition, 6-hydroxy-2-naphthoic acid formed at 543 K.

The selectivity for 2-hydroxy-1-naphthoic acid decreased, and that of 6-hydroxy-2-naphthoic acid increased as the reaction time increased at 543 K.

Thermal rearrangement of 2-hydroxy-1-naphthoic acid to 3-hydroxy-2-naphthoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid probably proceeds simultaneously with decarboxylation of 2-hydroxy-1-naphthoic acid.

Keywords

2-Naphthol, Carbon dioxide, Carboxylation, Anisole, Hydroxynaphthoic acid

1. 緒 言

有機反応において二酸化炭素を用いる典型的かつ有効な方法の一つである Kolbe–Schmitt 反応¹⁾は、フェノール類を二酸化炭素によりカルボキシル化し、芳香族ヒドロキシカルボン酸を得るために工業的に重要な反応として広く知られている。この反応は、通常フェノール類のアルカリ塩（ナトリウム塩またはカリウム塩）を高圧の二酸化炭素と高温にて反応させるという固相–気相の不均一反応として行われ、主生成物は2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸や*o*-ヒドロキシ安息香酸である。また、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸や*p*-ヒドロキシ安息香酸を得るための手法として、アルカリとしてルビジウムやセシウムを用いた反応²⁾やアルカリ土類金属塩のカルボキシル化^{2),3)}が試みられている。

しかし、フェノールのナトリウム塩やカリウム塩のカルボキシル化をある種の極性溶媒中で行くと、生成物選択率が変化することが報告されている^{4),5)}。また、著者らの一人山口ら⁶⁾は、常圧下において非プロトン性極性溶媒中で2-ナフトールをカルボキシル化すると、比較的低温において2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が選択的かつ高収率で生成することを見出している。さらに、クラウンエーテル類を用いて金属イオンを分離すると、ベンゼンのような非極性溶媒中でも反応が速やかに進行するこ

とを見出している⁷⁾。

本研究では、全芳香族ポリエステル原料である6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の合成を目的とし、非プロトン性極性溶媒の一つであるアニソールを用いて、液相系 Kolbe–Schmitt 反応による2-ナフトールのカルボキシル化を行い、操作因子が生成物収率、生成物選択率に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法**2.1. カリウム2-ナフトキシドの調製**

2-ナフトール9.6 g (100 mmol) を1 M-水酸化カリウム水溶液100 ml に溶解させ、1時間攪拌処理を施した。この水溶液の水分を減圧下にて加熱除去し、脱水後の試料を減圧下、453 Kにて12時間保持し、乾燥した。

2.2. 液相系カルボキシル化反応

アニソール100 ml に分散・溶解したカリウム2-ナフトキシド1.82 g (10 mmol) を内容積500 ml の上下攪拌式オートクレーブ（日東高圧製，SUS-316）に封入し、二酸化炭素を7.1×10³ kPa まで圧入した。所定の温度まで昇温・保持し、反応させた。反応終了後、反応容器を急冷し、反応混合物はアニソールを減圧除去し、水溶液として回収した。

反応混合物の定量は、高速液体クロマトグラフ（HPLC: Shimadzu LC-10AD; カラム: Inertsil ODS-2, 4.6 φ×250 mm; 移動相: アセトニトリル/水=50/50; 検出波長: 254 nm）を用いて行った。生成物の確認は内部標準法および融点測定（測定値: 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸; 421~426 K, 3-ヒドロキシ-2-

* To whom correspondence should be addressed.

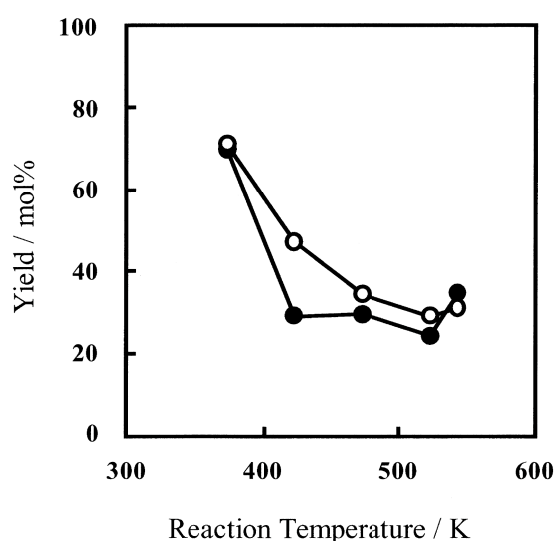
* E-mail: tatsuaki.yamaguchi@it-chiba.ac.jp

ナフトエ酸; 491~493 K, 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸; 513~516 K, 文献値⁹⁾: 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸; 430~432 K, 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸; 495~496 K, 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸; 518~521 K) に行行った。

3. 実験結果および考察

3.1. 反応温度が収率および生成物選択率に及ぼす影響

Fig. 1に、反応時間2時間および6時間における反応温度によるヒドロキシナフトエ酸収率の変化について示した。いずれの反応時間においても、ヒドロキシナフトエ酸収率は373 Kにおいて最大値(71.1%)を示し、反応温度の増大に伴い、減少する傾向を示した。また、反応時間2時間のときの収率と比較すると、反応時間6時間のときの収率は低い値となった。



Conditions: CO₂ initial pressure = 7.09 × 10³ kPa.

Fig. 1 Effect of Reaction Temperature and Reaction Time on the Yield of Total Hydroxynaphthoic Acid

Table 1に反応時間2時間および6時間における反応温度が生成物選択率に及ぼす影響について示した。反応時間2時間の場合、373~523 Kの温度領域においては、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸のみが生成し、543 Kにおいてのみ3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が生成した。また、生成比は小さいながらも、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成が確認された。一方、反応時間6時間の場合、373 Kでは2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸のみが生成するのに対し、反応温度の増大に伴い、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の生成比は減少傾向を示し、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成比は増大傾向を示した。また、543 Kでは、反応時間2時間の場合と同様に、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成が確認された。

一般に、低温で生成したヒドロキシカルボン酸は温度の増大により脱炭酸反応を生起する。さらに、同時にヒドロキシカルボン酸ジアルカリ塩が一部生成し、これが熱転位するといわれている⁹⁾。これより、反応温度の増大に伴い生じる脱炭酸反応が収率の低下の主要な原因であると考えられる。また、反応時に2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸ジアルカリ塩が形成され、熱転位反応が生じていることも推測される。

3.2. 反応時間が収率および生成物選択率に及ぼす影響

Fig. 2に、反応温度543 Kの場合のヒドロキシナフトエ酸収率および生成物選択率の経時変化を示した。反応時間の増加に伴い、収率は増大する傾向を示し、4時間以降でほぼ一定であった。反応時間と生成物選択率の関係に着目すると、1時間では、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸選択率は64.4%、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率は35.6%であり、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成は確認されなかった。反応時間の増大に伴い、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸選択率が減少し、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率が増大していることが分かった。このとき、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸選択率はほぼ一定の値を示した。ここで、平尾ら¹⁰⁾は、ジメチルホルムアミド中においてフェノールのカリウム塩のカルボキシル化を行うと、反応時間の増大に伴い、*p*-ヒドロキシ安息香酸がサリチル酸に転位することを報告している。これより、アニソール中での2-ナフトールのカルボキシル化では、Scheme 1に示した反応の進行が推

Table 1 Effect of Reaction Temperature and Reaction Time on the Product Selectivity

Time [h]	Temperature [K]	Product selectivity [%]		
		2,1-HNA	3,2-HNA	6,2-HNA
2	373	100	ND	ND
	423	100	ND	ND
	473	100	ND	ND
	523	100	ND	ND
	543	56.8	40.4	2.8
6	373	100	ND	ND
	423	97.6	2.4	ND
	473	61.9	38.1	ND
	523	53.7	46.3	ND
	543	38.6	39.6	21.8

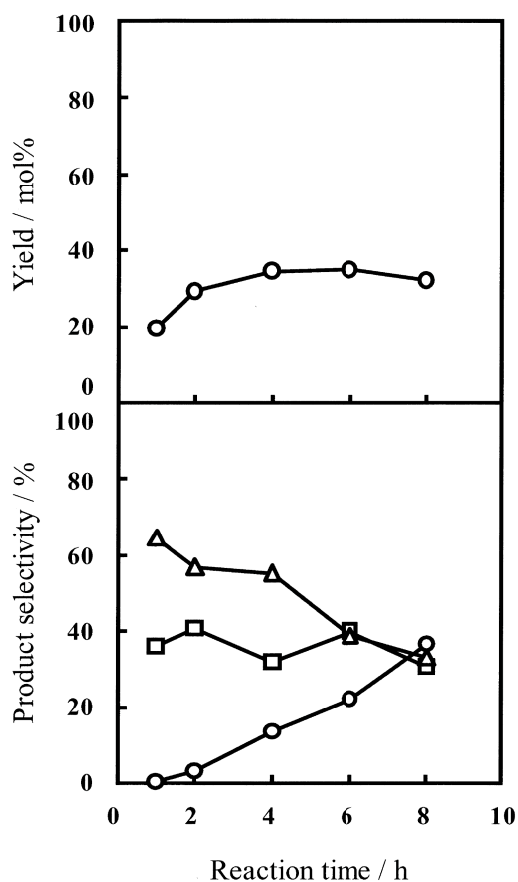
Conditions: CO₂ initial pressure = 7.09 × 10³ kPa.

2,1-HNA: 2-Hydroxy-1-naphthoic acid.

3,2-HNA: 3-Hydroxy-2-naphthoic acid.

6,2-HNA: 6-Hydroxy-2-naphthoic acid.

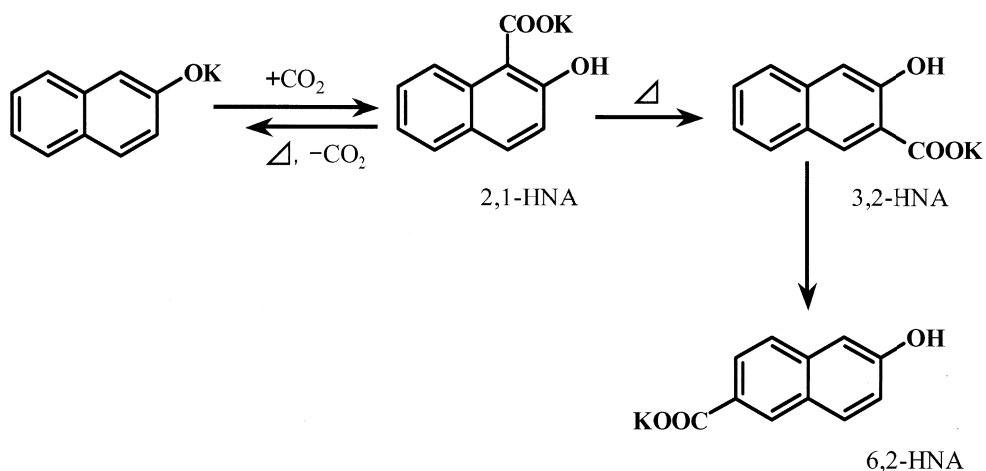
測される。反応初期において生成した2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸が転位を起こし、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が生成したと推測される。



Conditions: CO₂ initial pressure = 7.09×10^3 kPa, temperature = 543 K.

△ : 2-Hydroxy-1-naphthoic acid, □ : 3-Hydroxy-2-naphthoic acid, ○ : 6-Hydroxy-2-naphthoic acid.

Fig. 2 Dependence of the Yield of Total Hydroxynaphthoic Acid and Product Selectivity on Reaction Time



Scheme 1 Proposed Reaction Mechanism for the Carboxylation of 2-Naphthol

4. 結 言

本稿では、アニソールを反応溶媒として用いた2-ナフトールの液相系カルボキシル化反応を行った。反応温度を増大させることにより、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸収率が低下し、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸収率が增大することが明らかとなった。また、反応時間が収率に及ぼす影響は低かった。しかし、反応時間を増大させることにより、反応温度543 K、二酸化炭素初期圧 7.1×10^3 kPaの条件下において、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の選択率が減少し、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の選択率が向上することが明らかとなった。

References

- 1) Lindsey, A. S., Jeskey, H., *Chem. Rev.*, **57**, 583 (1957).
- 2) Rahim, A. R., Matsui, Y., Kosugi, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 619 (2002).
- 3) Kumagai, H., Ueda, S., Hori, T., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, (2), 170 (1991).
- 4) Hirao, I., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **24**, 1047 (1966).
- 5) Hirao, I., Ota, K., Sueta, S., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **25**, 1031 (1967).
- 6) Yamaguchi, T., Nagaoka, N., Takahashi, K., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, (7), 1164 (1989).
- 7) Baxter, J., Yamaguchi, T., *J. Chem. Res. (S)*, 374 (1997).
- 8) Donaldson, N., "The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds," Edward Arnold, London (1958), p. 391-405.
- 9) Ota, K., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **31**, 766 (1973).
- 10) Hirao, I., Ota, K., Sueta, S., Hara, Y., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **25**, 412 (1967).

要 旨

アニソール中での2-ナフトールのカルボキシル化反応

飯島 孝幸, 岩瀬 徹, 山口 達明

千葉工業大学工学部生命環境科学科, 275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

これまでの研究において、ナフトール類のカルボキシル化を非プロトン性極性溶媒中で行うと、従来の Kolbe-Schmitt 反応と比較して低温においても反応が進行することを見出してきた。ここでは、より有用な生成物を得るため、非プロトン性極性溶媒の一つであるアニソールを用いて、より高温で2-ナフトールのカルボキシル化を行い、反応温度、反応時間が生成物収率および選択率に及ぼす影響について検討した。

反応温度の増大に伴い、収率は減少する傾向を示した。一方、生成物選択率に着目すると、373 K では2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸のみが得られるが、反応温度の上昇に伴い、2-ヒドロ

キシ-1-ナフトエ酸の選択率が減少し、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の選択率が増大した。また、543 K では6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の生成が確認された。

反応温度543 K では、反応時間の増大に伴い、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の選択率は減少し、同時に6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の選択率が増加した。

これらより、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸の脱炭酸と3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸への熱転位反応が並発的に進行することが推察される。

.....