

ノート

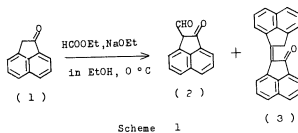
2-ホルミル-1-アセナフテノンの合成法

立木次郎

Preparation of 2-Formyl-1-Acenaphthenone

Jiro TATSUGI

1, 3-ジカルボニル化合物である2-ホルミル-1-アセナフテノン(2)は複素環状化合物の合成中間体として有用である。(2)はElisa Ghigiら¹⁾により1-アセナフテノン(1)を無水エタノール中、ナトリウムエチラートの存在下0°Cで蟻酸エチルと反応させ合成している。しかしなが



らこの合成法の欠点として(1)のアルドール縮合体である1, 1'-ビアセナフテニリデン-2-オン(3)が20~30%生成し、収率向上の妨げとなっている。著者は種々の溶媒中で(1)のアルドール縮合反応を検討した結果、非プロトン溶媒中で副反応をおさえることに成功し、目的とする2-ホルミル-1-アセナフテノン(2)をほぼ定量的に得られることを見出した。

1) 種々の溶媒中で(1)のアルドール縮合反応の検討

a) プロトン溶媒中での反応結果をTable 1に示した。

Table 1. Aldol condensation of 1-acenaphthenone in protic solvent

Solvent (ρ 0 ml)	Temp ($^{\circ}$ C)	Time (hr)	(%)
CH_3OH	25	?	13
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	25	?	16
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	90-100	?	30
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	45-50	?	31

1-Acenaphthenone 0.01 mol, triton B 0.05 ml.

b) 非プロトン溶媒中での反応結果をTable 2に示した。種々のプロトン溶媒中ではアルドール縮合反応はおさえられないが、非プロトン溶媒中では、反応温度45~50°Cで完全にアルドール縮合反応をおさえられることが判明した。

Table 2. Aldol condensation of 1-acenaphthenone in aprotic solvent

Solvent (ρ 0 ml)	Temp ($^{\circ}$ C)	Time (hr)	(%)
ether	reflux	?	0
T.H.F	45-50	?	0
dioxane	45-50	?	0
DMF	45-50	?	0
pyridine	45-50	?	0
DMSO	45-50	?	0
benzene	45-50	?	0

1-Acenaphthenone 0.01 mol, triton B 0.05 ml.

2) プロトンと非プロトン混合溶媒中での(1)のアルドール縮合の検討

プロトン溶媒としてエタノール、非プロトン溶媒としてジオキサンを選び種々の混合比(容積)で(1)のアルドール縮合反応を検討した結果をTable 3に示した。

Table 3. Aldol condensation of 1-acenaphthenone in the mixture of dioxane and ethanol

Mixed solvent (ρ 0 ml)		(%)
dioxane (%)	ethanol (%)	(%)
00	0	0
75	25	0
50	50	0
40	60	trace
20	80	5
25	75	11
0	100	41

Conditions: 1-acenaphthenone 0.01 mol, triton B 0.05 ml, 80°C, 3 hr.

ジオキサン対エタノール比が1:1ではアルドール縮合は起こらず、2:3に於て始めて微量のアルドール縮合体(3)が得られた。

以上の結果より2-ホルミル-1-アセナフテノン(2)の合成にはプロトン溶媒のみを使用せず、非プロトン溶媒をアルドール縮合をおさえる量(少なくとも同量以上)持たれば好ましいことが判明し、事実以下に記す方法によりほとんど定量的にホルミル化することができた。

3) 2-ホルミル-1-アセナフテノン

100mlの三口フラスコに滴下ロート、攪拌機とソーダライム管を付けた冷却管を取りつけ、乾燥窒素を流しフラスコ内を窒素で置換した後、1-アセナフテノン(1) 1.68g (0.01mol) と蟻酸エチル 3 ml (0.04mol) を無水ジオキサン50mlに溶かし入れ、氷で0℃に冷却した後、無水エタノール20mlに金属ナトリウム 1 g (0.04mol) を溶かした溶液をゆっくり滴下していく。滴下後12時間0℃で攪拌を続け次いで室温でさらに1時間攪拌する。反応後、汙過し、沈澱物は水に溶かして、エーテルで振る。水層を塩酸酸性とし生じた沈澱を汙過し十分水で洗

浄後、乾燥しベンゼンより再結晶する。反応口液は溶媒を留去し、水に溶かし沈澱物と同様に処理する。

融点 179 ~ 180℃ (未補正) (文献値 180 ~ 182℃)

IR (KBr) : 1690, 1700 cm^{-1} (C=O) .

文 献

- 1) Elisa Ghigi, Anna Maria Drusiani and Laura Plessi, *Ann. Chim. (Rome)*, **53**, (3) 266 (1963) .