

1,8-Naphthalic anhydride 와 一鹽基酸의 反應

閔 堯 植

(Received November 23, 1973)

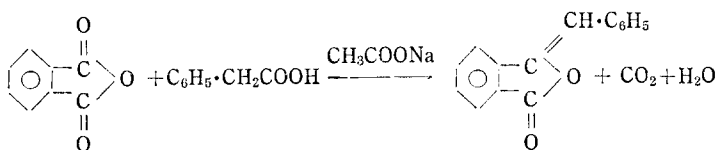
Yon Sik Min: Studies on the Reaction of 1,8-Naphthalic anhydride with Monocarboxylic acids.

Abstract—1,8-Naphthalic anhydride reacts with aromatic monocarboxylic acids having α -hydrogen atoms such as *p*-nitrophenylacetic acid, *p*-methoxyphenylacetic acid, α -naphthylacetic acid and diphenylacetic acid in the presence of freshly fused sodium acetate as a catalyst to give 1,8-(*p*-nitrophenylmalonyl)-naphthalin, 1,8-(*p*-methoxyphenylmalonyl)-naphthalin, 1,8-(α -naphthylmalonyl)-naphthalin and 1,8-diphenylmalonyl-naphthalin, respectively. The results of these experiments show that 1,8-naphthalic anhydride yields the beta diketone type condensation products.

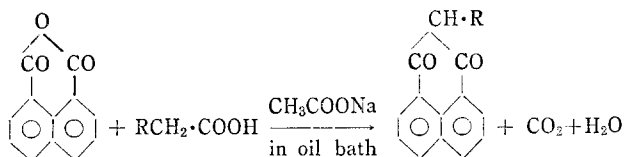
二鹽基酸無水物 및 그 imide 인 五員環의 carbonyl 基에 對한 Gabriel 反應報文¹⁻²⁾ 만 發表되고 六員環을 形成하고 있는 carbonyl 基에 對한 報文이 없어서 著者는 이에 對한 反應을 試圖하였다. 그 代表的인 것으로 1,8-naphthalic anhydride³⁾에 몇가지 芳香族 一鹽基酸을 反應시킨 結果를 發表코자 한다. 그런데 1,8-naphthalic anhydride 에서 기대했던 carbonyl 基에서 反應이 일어나지 않고, 無水物의 酸素에서 反應이 일어남은 特異하다 하겠다. 또한 1,8-naphthalimide 에서는 反應이 일어나지 않고 原料가 거의 全量 回收됨으로 보아 1,8-naphthalic anhydride 나 그 imide의 carbonyl 基은 phthalic anhydride 및 그 imide의 carbonyl 基와는 性質이 다소 차이가 있으며 또한 反應生成物들이 hydroxylamine, semicarbazide 및 phenylhydrazine 과 反應하지도 않는다.

그러나 일반적으로 가장 잘 알려진 대표적인 예는 芳香族二鹽基酸의 無水物인 phthalic anhydride 와 phenylacetic acid 가 反應하여 3-benzylidenephthalide⁴⁾ 가 生成되는 反應이다.

From the College of Pharmacy, Sung-Gyun-Gwan University, Seoul, Korea.



本實驗에서는 市販品 1,8-naphthalic anhydride 에 *p*-nitrophenylacetic acid, *p*-methoxyphenylacetic acid, α -naphthylacetic acid 및 diphenylacetic acid 를 反應시켜 1,8-(*p*-nitrophenylmalonyl)-naphthalin (I), 1,8-(*p*-methoxyphenylmalonyl)-naphthalin (II), 1,8-(α -naphthyl malonyl)-naphthalin (III), 및 1,8-diphenylmalonyl-naphthalin (IV) 을 合成하였으며 反應式은 다음과 같다.



다른 二鹽基酸 無水物과 同一하게 1,8-naphthalic anhydride 도 無水 CH_3COONa 存在下에 芳香族 一鹽基酸과 反應이 용이하게 일어나며 isatin⁵⁾ 보다는 反應溫度가 높고 反應完了 時間도 훨씬 길며 得量도 좋은 것은 1,8-naphthalic anhydride 가 isatin 보다 훨씬 安定된 物質이라는 naphthalene 系の 일반적 性질과 일치 함을 알수 있다.

本實驗에서 얻어진 生成物 I, II, 및 III 을 KBr 法으로 測定한 ir spectra 에서

(I) ① $\nu_{\text{C=O}}$ 1775(As), 1745(s) cm^{-1} 에 2個의 C=O 吸收

② $\nu_{\text{NO}_2(\text{s})}$ 1310 cm^{-1} 에 NO_2 基의 對稱伸縮

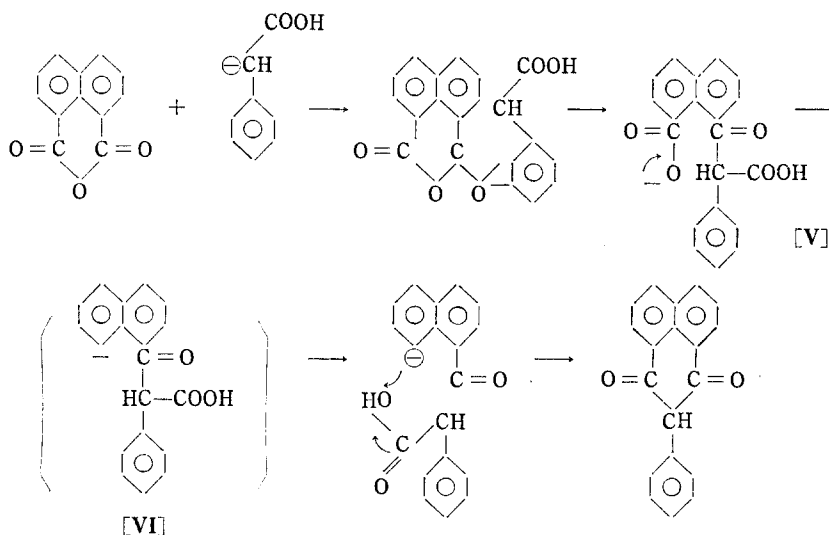
(II) ① $\nu_{\text{C=O}}$ 1760, 1740 cm^{-1} 에 2個의 C=O 吸收

② ν_{OCH_3} 2970, 2950, 2920 cm^{-1} triplet C—H (sym)

(III) $\nu_{\text{C=O}}$ 1770, 1730 cm^{-1} 에 2個의 C=O 吸收가 있다.

以上 化合物의 同定으로부터 1,8-naphthalic anhydride 에 對한 縮합반응은 豫期한 化合物인 naphthophthalide 유도체가 生成되지 않고 β -diketone 인 1,8-malonylnaphthalin 誘導體를 얻었다. 이것은 아마 VI인 naphthalene anion 이 酸 carbonyl 基를 공격하여 六員環인 對稱 β -diketone 인 1,8-malonylnaphthalin 誘導體를 生成하는 것으로 思料된다.

또한 上記 反應機轉을 지지하는 사실은 1,8-naphthalimide 에서는 촉매인 CH_3COONa 或은 K鹽을 使用하여 反應溫度 및 조건을 多角度로 시도하며 보았으나 反應結果를 얻지 못하고 使用한 原料를 거의 定量的으로 回收되는 점을 보아 V에서 脫-CO-NH⁻가 不可能한 것에 기인된다 하겠다. 또한 1,8-diphenylmalonyl-naphthalin 는 ir spectra 를 測定하지 못하였지만 以上 結果와 일치할 것으로 思料된다.



實驗 및 結果

合成法— 一般的으로 1 mole의 1,8-naphthalic anhydride 및 1.5mole의 一鹽基酸을 띠리 200°内外로 加熱한 oil bath 中에서 溶融시킨 反應混合液에 새로 용융시켜 微細粉末로한 0.5 mole의 CH_3COONa 를 加하여 210~230°에서 側管으로부터 水分이 生成되어 나오지 않을때까지 2~3時間 加熱한 後, 粉碎한 反應物을 溫水로 세척하여 얻은 것을 氷초산으로 再結晶시킨다. 위와 同一하게 처리하여 本實驗에서 얻어진 結果를 要約하여 도시하면 Table I 과 같다.

Table I— Derivatives of 1,8-malonylnaphthalin.

No.	R	R'	Recryst. solvent	mp	Appearance	Reaction			Formula	Analysis (%)	
						Temp.	time (hr.)	Yield (%)		Calcd.	Found
I		H	AcOH	198~200°	Yellowish green powd.	210~20°	2	63	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$	C 71.92 H 3.49	C 71.13 H 3.24
II		H	AcOH	229~231°	pale brown powd.	210~20°	3	42	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$	C 79.45 H 4.66	C 79.07 H 4.56
III	$-\text{C}_{10}\text{H}_7$	H	AcOH	210~213°	Deep brown powd.	220~30°	2.5	56	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2$	C 85.24 H 4.51	C 84.57 H 4.87
IV	H	C_6H_5	AcOH	184~186°	Yellow powd.	210~20°	3	53	$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2$	C 86.19 H 4.62	C 86.53 H 4.47

本 實驗의 IR spectra 를 測定하여 주신 慶熙大學校 藥學大學 盧榮洙教授에게 感謝드리는 바 입
니다.

文 獻

1. S. Gabriel, and A. Michael, *Ber.*, **10**, 391, 1552 (1877)
2. C. Dent, *J. Chem. Soc.*, **1938**, p-3
3. M. Cesaris, *Gazzetta*, **42**, ii, 453 (1912)
4. S. Gabriel, *Ber.*, **18**, 1251 (1885)
5. 閱, 本誌, **18**, 74 (1974)