(日本化学会誌, 1980, (5), p. 770~772)

© 1980 The Chemical Society of Japan

 α -フェニルスクシンイミドの酸化マンガン(IV)酸化

(1979年11月15日受理)

市村 国宏*・渡辺 庄司*・越智 英夫**

1 緒 言

α -フェニルマレイミド類〔1〕は光照射により(2+2)付加物とともに(4+2)付加物を与えるが¹⁾, この反応を高分子反応へ応用することにより, 実用的感度をもつ感光性樹脂が得られる²⁾。感光性樹脂合成に必要な〔1〕の合成法としては, これまでに, (a) フェニルマレイン酸無水物と第一級アミンとの反応³⁾, および, (b) マレイミドとジアゾニウム塩との反応⁴⁾が知られている⁵⁾。(a)の方法はより一般的な方法であるが, フェニルマレイン酸無水物を実験室規模で得る場合合成段階, 収率などの面で必ずしも容易とはいえない⁶⁾。一方, (b)の場合は収率が非常に低いという難点がある。フェニルコハク酸無水物をセレン酸化すればフェニルマレイン酸無水物になるが^{8b)}, この反応を追試する過程でフェニルコハク酸無水物を蒸留により精製するさい, 微量ながら脱水素反応が認められた。そこで, α -フェニルスクシンイミド〔3〕も温和な酸化剤により〔1〕を与えると考え, 酸

化マンガン(IV)による酸化反応⁹⁾を検討した。

2 実 験

融点はすべて未補正のものである。赤外吸収スペクトル, 紫外吸収スペクトルはそれぞれ日立 EPI-G 3 型赤外分光光度計, 日立 323 型自記分光光度計により測定した。NMR スペクトルは日本電子 C-60 HL 型核磁気共鳴装置により測定した。 α -フェニルスクシンイミド類はフェニルコハク酸無水物¹⁰⁾とアミンから合成した。酸化マンガン(IV)は市販品をそのまま用いた。

2.1 α -フェニルスクシンイミドの酸化マンガン(IV)酸化

2.00 g の α -フェニルスクシンイミドを 15.0 g の酸化マンガン(IV)とともに 20 ml の 1,2-ジクロロエタン中で磁気かきまぜしながら, 16 時間還流した。この反応物へ 150 ml の熱アセトンを加え, 不溶の酸化剤を濾別し, アセトンでよく洗った。濾液と洗液を合わせて減圧下で溶媒を留去すれば, 1.90 g の残留物を得る。これを熱トルエンで処理し, 不溶の結晶を濾別した。このトルエンの濾液に石油エーテルを加えて放置すれば, 0.90 g の α -フェニルマレイミドの粗結晶, mp 145~165°C が得られた。これをくり返しトルエンから再結晶することにより, mp 167°C (文献値^{1a)} 167~168°C) の α -フェニルマレイミドの純品を得た。上記のトルエンに不溶性生成物を熱エタノールで処理し, このときの不溶性結晶を DMF から再結晶したところ, 415 mg の mp 239~240°C を示す無色結晶が得られた。この結晶はもとの NMR スペクトルから 1 mol の DMF を結晶化溶媒として含んでいることがわかった。元素分析試料は 130°C で真空乾燥したものをを用いた。

分析値 C 68.31%, H 4.58%, N 7.67%

 $C_{20}H_{16}N_2O_4$ としての

計算値 C 68.94%, H 4.63%, N 8.05%

IR(cm^{-1}) (KBr): 1710, 1771NMR(CF_3CO_2H) δ (ppm): 3.27 (2H, d, $J=20$ Hz, aliph. H),10) C. C. Price, A. J. Tomisek, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 439 (1943).

* 繊維高分子材料研究所, 305 茨城県筑波郡谷田郡町東

** ソマール工業株式会社, 340 草加市稲荷町

1) 市村国宏, 渡辺庄司, 越智英夫, 日化, 投稿中。

2) a) K. Ichimura, S. Watanabe, H. Ochi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 14, 207(1976).

b) 市村国宏, 渡辺庄司, 越智英夫, 鈴木隆夫, 高分子論文集, 投稿中。

3) a) M. Augustin, M. Koehler, *Z. Chem.*, 15, 102(1975).b) M. Augustin, P. Reinemann, *ibid.*, 13, 214(1973).4) a) C. S. Rondestvedt, Jr., O. Vogl, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2313(1955).b) C. S. Rondestvedt, Jr., M. J. Kalm, O. Vogt, *ibid.*, 78, 6115(1956).c) H. Yuki, T. Yamamoto, Y. Tohira, B. Aoki, T. Kano, T. Yamazaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 15, 1101 (1967).5) そのほかに, 2-クロロコハク酸誘導体⁶⁾や β -シアノケイ皮酸エステル⁷⁾を用いる方法が報告されている。6) M. Artico, G. Filacchioni, V. Nicci, F. Chimenti, *Farmaco, Ed. Sci.*, 26, 411(1971); *Chem. Abstr.*, 75, 20082j (1971).7) L. Kalvoda, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 41, 2034 (1976).8) a) L. E. Miller, H. B. Staley, D. J. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 374(1949).b) R. K. Hill, *J. Org. Chem.*, 26, 4745(1961).c) C. S. Rondestvedt, Jr., A. H. Filbey, *ibid.*, 19, 119 (1954).d) E. C. Taylor, Jr., E. J. Stojny, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1872(1954).9) a) A. J. Fatiadi, *Synthesis*, 1976, 65.b) A. J. Fatiadi, *ibid.*, 1976, 133.

4.42(2H, d, $J=20$ Hz, aliph. H), 9.76(2H, s, br., NH), 7.64~8.2(10H, m, Ar-H)

M. W. (Rast) : 330

上記の熱エタノールに可溶性結晶は減圧下溶媒留出したあとで、ブチルアルコールから再結晶したところ、120 mg の無色結晶, mp 276~279°C が得られた。

分析値 C 69.26%, H 4.50%, N 7.95%

$C_{20}H_{16}N_2O_4$ としての

計算値 C 68.94%, H 4.68%, N 8.05%

IR(cm) (KBr) : 1700, 1771

NMR(CF_3CO_2H) δ (ppm) : 3.71(2H, d, $J=21$ Hz, aliph. H),

4.54(2H, d, $J=21$ Hz, aliph. H), 10.15(2H, s, br., NH), 7.3~7.8(10H, m, Ar-H)

M. W. (Rast) : 340

2.2 N-置換- α -フェニルスクシンイミドの酸化マンガン(IV)酸化

N-置換- α -フェニルスクシンイミド (10 mmol) と酸化マンガン(IV) (100 mmol) を 20 cm³ の 1,2-ジクロロエタン中で 1 時間加熱還流した。沈殿を濾別してから濾液を溶媒留去し、得られた残留物をジクロロメタンを展開溶出溶剤としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、淡黄色の α -フェニルマレイミド類の留分を集めた。生成物は再結晶により精製した。N-メチル- α -フェニルスクシンイミドの場合には, mp 283~284°C を示す 2,3-ジフェニルブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸のビス(N-メチルイミド)を単離した。

NMR(CF_3CO_2H) δ (ppm) : 2.86(s, 6H, N-CH₃), 3.45(d, $J=21$ Hz, 2H, -HCH-), 4.63(d, $J=21$ Hz, 2H, -HCH-), 7.4~8.1(m, 10H, C₆H₅-)

2.3 フェニルスクシンイミド基をもつ高分子化合物の酸化

メタクリル酸メチル 2.0 g と N-アリル- α -フェニルスクシンイミドを, 1 cm³ のトルエン中でアゾビスイソブチロニトリル 20 mg を開始剤として脱気封管中 70°C, 15 時間で反応させた。反応物をクロロホルムに溶かしてからエタノールへ再沈殿させ、さらに再沈殿をくり返してから真空乾燥した。収量 1.5 g。ジクロロメタン中での極限粘度は 0.265, 蒸気圧測定から求めた平均分子量は約 2 万であった。元素分析値はメタクリル酸メチルと N-アリルイミドとの共重合比が 98 : 2 であることを示した。

この樹脂 100 mg を 10 ml のジクロロエタンに溶解してから、酸化マンガン(IV) 1 g を加えはげしく磁気かきまぜながら 1 時間加熱還流した。酸化剤を濾別した溶液は青色の蛍光を示した。メタノールへ再沈殿させることにより、ジクロロメタン中での極限粘度, 0.265 の樹脂 0.4 g を得た。紫外吸収スペクトルはクロロホルム中で 343 nm に極大値を示した。この波長での吸光度について、N-メチル- α -フェニルマレイミドの対応する吸収係数 3440 を用いることにより、高分子鎖中のフェニルマレイミド基の量を求めた。その結果、フェニルスクシンイミド基の 12% が脱水素していることがわかった。

分子量約 20 万のポリスチレン 260 mg をジクロロエタン 6 cm³ に溶解してから、N-クロロメチル- α -フェニルスクシンイミド, mp 72°C, を加え、さらに 100 mg の無水塩化亜鉛を添加して、15 時間かきまぜながら加熱還流した。生成物をメタノールに再沈殿させることにより、1780, 1710 cm⁻¹ に環状イミド基の赤外

Table 1 The oxidation of α -phenylsuccinimides with manganese(N) oxide

N-Substituent	Solv.	React. time (hr)	Yield (%) ^{a)}		
			1	4	5
a) H	(ClCH ₂) ₂	16	40	20	5
b) Me.	(ClCH ₂) ₂	1	60	6	
c) Me	CH ₃ CN	1	60		
d) Me	AcOH	4	6	26	
e) <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	(ClCH ₂) ₂	1	63		
f) CH ₂ CH=CH ₂	(ClCH ₂) ₂	1	73		

a) No attempt was made to isolate the oxidative dimers (4 and 5) in the case of c), e) and f).

吸収帯を示す樹脂を単離した。これは元素分析値 C 89.62%, H 7.62%, N 0.46% をもち、 α -フェニルスクシンイミドメチル基がポリスチレンに 4 mol% 導入されたことを示している。この樹脂を上記と同じく 10 倍量の酸化マンガン(N)とジクロロエタン中で反応させたが、反応物はフェニルマレイミド基(蛍光, 紫外吸収)をまったく含んでいなかった。

3 結果および考察

α -フェニルスクシンイミド [3] (R=H) を過剰の酸化マンガン(N)の存在下でジクロロエタン中還流したところ、予想どおりフェニルマレイミド [1] (R=H) が得られた。この反応で二つの無色結晶が単離された。これらは分子量測定および元素分析値から、[3] の酸化カップリング体の異性体と推定された。両者の NMR スペクトルは類似しており、脂肪族プロトンは AB 型のパターンを示す。また、このカップリング定数からこれらの二つのプロトンは geminal な位置にあると結論された。以上の結果から、二つの無色結晶は, *meso*- および *dl*-2,3-ジフェニルブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸のビスイミド [4] および [5] (R=H) であると決定された。しかしながら、二つの異なる結晶がそれぞれどちらの異性体に帰属されるかは現在のところ不明である。

N-メチル- α -フェニルスクシンイミド [3] (R=CH₃) もまた同様に酸化され、対応するフェニルマレイミドが好収率で得られた。この場合もまた、酸化カップリング体 [4] または [5] (R=CH₃) が単離された。この酸化反応はアセトニトリルやジクロロエタン中では円滑に進行するが、酢酸中では [3] (R=CH₃) よりも酸化カップリング体の方が多く生成するし、より長い反応時間を必要とする。表 1 にまとめて示したように、ジクロロエタンを溶媒に用いれば、比較的良好な収率で N-置換- α -フェニルマレイミドが得られる。

6: $l=0.98, m=0.02, n=0$

7: $l=0.98, m=0.017, n=0.003$

α -フェニルマレイミド基をペンダントした高分子化合物は高い感度で光橋かけする²⁾。そこで、本反応によるこの型の感光性樹脂の合成を試みた。*N*-アリル- α -フェニルスクシンイミド〔3〕($R=CH_2CH=CH_2$)とメタクリル酸メチルとの共重合体(2:98)〔6〕を酸化マンガン(IV)で処理したところ、スクシンイミド基の12%のみが酸化され、可溶性高分子が得られた。さらに、高分子量(20万)のスチレンと(α -フェニルスクシンイミドメチル)スチレンとの共重合体を同様に酸化したが、フェニルマレイミド基への脱水素はまったく起こらなかった。これらの結果は、この酸化反応が不均一系でのものであるために、高分子鎖中の α -フェニルスクシンイミド基が酸化剤に十分に接触することが

できないためである。

酸化マンガン(IV)による脱水素反応の例は多いが^{10b)}、酸化的カップリングの例は少ない¹¹⁾。脱水素反応により二重結合生成と酸化カップリングが競合する例は最近報告された¹²⁾。ジアリールメタン酸化の場合と同様に¹¹⁾、〔4〕および〔5〕はラジカル的に生成したものと思われる。

11) E. F. Pratt, S. P. Suskind, *J. Org. Chem.*, **28**, 638(1963).

12) D. L. Coffen, J. P. DeNoble, E. L. Evans, G. H. Field, R. I. Fryer, D. A. Katonak, B. J. Mandel, L. H. Sternbach, W. J. Zally, *ibid.*, **39**, 167(1974).

Oxidation of α -Phenylsuccinimides with Manganese(IV) Oxide

Kunihiro ICHIMURA*, Shoji WATANABE* and Hideo OCHI**

* *Research Institute for Polymers and Textiles; Yatabe-Higashi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan*

** *Somar Manufacturing Co. Ltd.; Inari-cho, Soka-shi 340 Japan*

When heated in the presence of manganese(IV) oxide α -phenylsuccinimide gave α -phenylmaleimide as a major product and *dl*- and *meso*-2,3-diphenylbutane-1,2:3,4-bis(*N*-methylcarboximide) as oxidative coupling dimers. Several *N*-substituted β -phenylmaleimides were obtained in 60~73% yields by this procedure. The oxidation of phenylsuccinimido group attached to polymers was attempted.