(昭和35年6月13日受理)

N-ビニルフタルイミド誘導体の合成

ハロゲン化物とその反応

加 藤 清*

Syntheses of N-Vinylphthalimide Derivatives Halogenation and its Reaction

Kiyoshi KATO

Reaction of chlorine and N-vinylphthalimide (1) at low temperature gives N-(1,2-dichloroethyl)-phthalimide (2) and N-(2-chlorovinyl)-phthalimide (3), with melting point 94.5~95.5°C and 101.5~102.5°C, respectively. (2) and alcohol give an ether and the methyl ether gives off alcohol by sodium hydrogen sulfate and yields (3).

N-(1,2-Dibromoethyl)-phthalimide and alcohol give an ether. Also, N-(1-methoxy-2-iodoethyl)-phthalimide can be synthesized with good yield from mercuric acetate addition product of (1)

N-(1-Chloroethyl)-phthalimide and ethanolamine caused imide-exchange reaction and gave N-(2-hydroxyethyl)-phthalimide.

不飽和化合物にハロゲンを反応させると容易に種々の基礎物質が合成される。ハロゲンのうち臭素はおだやかにそしてたやすく反応して隣接せる炭素に付加してジブロマイドを与えるが、塩素の反応たとえばスチレン¹⁾からはスチレンジクロライドとβ-クロルスチレンが、アクリルニトリルからはジクロル²⁾あるいはトリクロル³⁾化合物が合成される。このように条件により付加反応と置換反応がおこるが、一般には低温で徐々に塩素を反応させると付加化合物を生ずる。

N-ビニルフタルイミド(1)と臭素からはジブロマイドであるN-(1,2-ジブロムエチル)-フタルイミド⁴⁾(5)を生成した。ところが塩素は臭素のようにうまくジハロゲン化物を与えない。(1)のクロロホルム溶液を約-5

°Cに冷却して塩素を吹き込み、定量的な重量増加を示すところで反応を終り、クロロホルムを留去し、残部をn-ヘキサンより再結晶するとmp 94.5~95.5°Cの無色板状結晶(2)とmp 101.5~102.5°Cの黄色針状結晶(3)が得られる。(2)をメタノールに溶かして還流するとエーテル化されmp 91~92°Cの無色菱形結晶(4)となり、このものは硫酸水素ナトリウムにより脱アルコールされてmp 101.5~102.5°Cの黄色針状結晶となる。(3)と混融しても、融点の降下を示さないことから、(2)はN-(1,2-ジクロルエチル)-フタルイミド、(3)はN-(2-クロルビニル)-フタルイミド、そして(4)はN-(1-メトキシ-2-クロルエチル)-フタルイミドであると確認した。また(3)がアセチル化されると既知物と混融できるから酢酸溶液中で酢酸カリウムによりアセチル化

* 大阪工業技術試験所(大阪市大淀区大仁西2丁目)

アルコール (cc)	(2) (g)	反応時間 (min)	収量 (g)	収率 (%)	生成物 mp(°C)
メタノール 5	1.46	30	1.22	85	91~2
エタノール 5	1.46	30	1.33	88	73~4

に溶かし、湯煎上で加熱した後反応液を室温に放置すると無色菱形結晶を得る。

分析値 N 5.51%, Cl 13.79%
 $C_{12}H_{12}O_3NCl$ としての計算値 N 5.52%, Cl 13.98%

これらの結果を示すと表 1 の通りである。

3. **N-(1-メトキシ-2-クロルエチル)-フタルイミド**
 の脱アルコール 上法により得られたメチルエーテルと硫酸水素ナトリウムを丸底フラスコ中で混じ、アスピレータで減圧にして約 150°C に 20 min 加熱し、メタノールから再結晶すると mp 101.5~102.5°C の黄色針状結晶が得られる。(3) と融点の降下を示さない。

4. (3) のアセチル化 (3) と酢酸カリウムの同モルを氷酢酸に溶かし 115~120°C に 100 min 加熱する。反応後室温に放置すると析出する結晶は mp 101.5~102.5°C の未反応物である。

5. (5) とアルコールとの反応

i. **n-プロピル** (5) をアルコールに溶解させ、湯煎上で加熱反応させた後、反応液を冷却すると結晶を得るからロ別し、冷エーテルで洗った後、メタノールより再結晶すると無色板状結晶を得る。

分析値 N 4.44%
 $C_{13}H_{14}O_3NBr$ としての計算値 N 4.48%

ii. **イソプロピル** i と同様に反応した後、反応液をビーカーに移し、室温に放置することにより約半量にまで濃縮して氷冷すると結晶を得るからロ別し、メタノールより再結晶すると無色板状結晶を得る。

分析値 N 4.43%
 $C_{13}H_{14}O_3NBr$ としての計算値 N 4.48%

iii. **n-ブチル** (5) をアルコールに溶かして反応した後、減圧で液を約半量にまで濃縮し、水を加えてかきまわす(このとき結晶種を入れるとよい)と油状物は固化するからロ別し、メタノールより再結晶すると無色菱形結晶を得る。

分析値 Br 24.87%
 $C_{14}H_{16}O_3NBr$ としての計算値 Br 24.50%

iv. **イソブチル** 反応後、減圧で濃縮して約 3 cc になると水中に投じかきまわすもなかなか固化しないから氷冷する。油状物は徐々に固化するからロ別し、メタノールより再結晶すると無色菱形結晶を得る。

分析値 Br 24.43%
 $C_{14}H_{16}O_3NBr$ としての計算値 Br 24.50%

v. **第二ブチル** 反応液を減圧で濃縮すると粘着液が残るから、メタノールより再結晶(活性炭を使用するとよい)すると無色板状結晶を得る。

分析値 Br 25.06%

$C_{14}H_{16}O_3NBr$ としての計算値 Br 24.50%

これらの結果を示すと表 2 の通りである。

表 2

アルコール (cc)	(5) (g)	反応時間 (min)	収量 (g)	収率 (%)	生成物 mp (°C)
n-プロピル	7	5	60	3.4	73
イソプロピル	7	5	80	2.9	62
n-ブチル	7	5	60	3.8	78
イソブチル	7	5	90	3.1	63
第二ブチル	7	5	60	3.0	61

図 1 N-(1-イソブトキシ-2-ブロムエチル)-フタルイミドの赤外線吸収スペクトル (nujol)

フタルイミド誘導体は容易にアミドに変化する。たとえば吉田⁹⁾は N-(2-ブロムエチル)-フタルイミドをアルコール溶媒中で酢酸カリウムによりアセチル化を試みてアミド誘導体の生成を認めており、本エーテル化中にもこの可能性がある。赤外線吸収スペクトルによると $-NH_2$ は $3,500 \sim 3,300 \text{ cm}^{-1}$ (2本), $>NH$ は $3,500 \sim 3,300 \text{ cm}^{-1}$ (1本) に特有な吸収があるが、図 1 に示すイソブチルエーテル (1例) はこれらの吸収を示さずに 5.6μ , 5.8μ にカルボニルの吸収を表わす(アミドになると他の位置にうつる) からイミドが存在する。

6. **N-(1-メトキシ-2-ヨードエチル)-フタルイミド (8) の合成** (6) 9.2 g をメタノール 100 cc に溶かした液へ、ヨウ化カリウム 3.5 g を水 15 cc に溶かした液を注加するとすみやかに白色沈殿を生ずるから、冷却後ロ別し、風乾すると mp 151~2°C (分解) (7) 10.4 g (収率 98%) が得られる。つぎに還流冷却器を取り付けた 50 cc 丸底フラスコ中で、(7) 5.2 g, ヨウ素 2.5 g に四塩化炭素 25 cc を加えて湯煎上で加熱還流させると、ヨウ素の色はしだいに退色し、赤色沈殿(ヨウ化水銀)を生ずる。約 30 min すると反応液は透明となるから反応の終点とする。液の温いうちにヨウ化水銀をロ別し、母液を減圧で濃縮すると固形物を残すから、石油

エーテルかメタノールより再結晶すると mp 90~90.5°C の無色針状結晶 3.3g (定量的) が得られる。焰色反応がある。

分析値 I 38.38%, N 4.42%

$C_{11}H_{10}O_3NI$ としての計算値 I 38.33%, N 4.23%

(1) をクロロホルムに溶かし、ヨウ素を同モル加えて日光の直射下あるいは室内にて反応させたがジヨード化物を得なかった。また N-(1-メトキシ-2-ブロムエチル)-フタリミドをアセトンに溶かしてヨウ化ナトリウムでハロゲン交換を試みたが反応しなかった。

7. N-(1-クロルエチル)-フタルイミドとエタノールアミンとの反応 N-(1-クロルエチル)-フタルイミド 2.1g にエタノールアミン 1.2g を加えると急激に発熱反応をおこし、濃褐色樹脂状となる。水約 30cc を加えると沈殿物を得るからろ別し、メタノールより再結晶(活性炭で脱色する)すると mp 127~128°C⁷⁾ の結晶 0.6g を得る。既知物と融点の降下を示さない。

分析値 N 7.43%

$C_{11}H_{10}O_3N$ とししの 計算値 N 7.33%

8. (5) とアニリンとの反応 (5) 3.3g にアニリン 1.9g を加えると発熱して灰黒色のもろい樹脂状物を与える。このものはメタノール、エタノールに溶けるがベンゼン、リグロイン、四塩化炭素、酢酸エチルには溶けない。

文 献

- 1) W. S. Emerson, E. P. Agnew, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 518 (1945)
- 2) H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch, *Angew. Chem.* **A60** 311 (1948)
- 3) *Chem. Abst.* **42** 921 (1948); *Brit.* 572,298
- 4) 加藤, 工化 **61** 143 (1958)
- 5) 加藤, 有合化 **17** 225 (1959)
- 6) 加藤, 日化 **81** 829 (1960)
- 7) K. Yanagi, *J. Org. Chem.* **24** 1121 (1959)
- 8) 吉田, 大工試季報 **1** 104 (1950)

有機合成学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和 35 年 10 月現在)

下記バックナンバーが在庫致しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上、代金・送料を添えてお申し込み下さい。

なお第3巻〜第8巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol.	9 (昭和 26 年, 1951 年)	No.	5	6	7	8	9	10	11	12
"	10 (" 27 '52)	" 1	2	3	4	5	6	7	8	9 10 11 12
"	11 (" 28 '53)	"				5	6	7	8	9 10 11 12
"	12 (" 29 '54)	"			4	5	6	7	8	9 10 11 12
"	13 (" 30 '55)	"	2	3	4	5	6	7	8	9 10 11 12
"	14 (" 31 '56)	"	2	3	4*	5	6	7	8	9 10 11 12
"	15 (" 32 '57)	"					6	7	8	9 10 11 12
"	16 (" 33 '58)	"								12
"	17 (" 34 '59)	"	2					8	10	[11] 12
"	18 (" 35 '60)	"		4	(5)	6	(7)	8	9	(10)

定価=150円・送料4円, [ ]=250円・送料8円, イタリック=150円・送料8円, * 印=250円・送料24円。本会会員に限り定価の二割引です。

なお, 第18巻より普通号 200 円送料4円, 増頁の時 ( ) 内 250 円送料8円と定価が変更致しました。ただし第17巻以前は上記の通りです。