(昭和41年3月14日受理)

N-ビニルアミド誘導体の合成

加 藤 清*

Syntheses of N-Vinylamide Derivatives.

Kiyoshi KATO*

N-Vinyl-N'-substituted phthalamides were synthesized VIA the reaction between N-vinylphthalimide and each one of *n*-butyl-, isobutyl-, *sec*-butyl-, *tert*-butyl-, *n*-amyl-, isoamyl-, 2-ethylhexyl-, and stearyl-amines. Similarly, upon treatment with N-vinylsuccinimide, *n*-butyl-, isobutyl-, *sec*-butyl-, *tert*-butyl-, *n*-amyl-, isoamyl-, *n*-hexyl-, and 2-ethylhexyl-amines gave the corresponding N-vinyl-N'-substituted succinamides. The results indicate that the size of the alkyl group of the amines does not affect the reactivity, *tert*-butylamine being least reactive.

I. 緒 言

N-ビニルフタリイミド¹⁾ (1) および N-ビニルスクシンイミド²⁾ (2) とアミンとの反応により N-ビニルアミド誘導体を合成したが、その場合に用いた脂肪族アミンは炭素数3以下のものであった。ところがアミンのアルキル基の種類により反応が当然影響されるものと考えられる。それゆえに今回はさらに炭素数4以上の脂肪族アミンについて検討した。

(1) との反応に用いたアミンは、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、2-エチルヘキシルおよびステアリアルアミンである。それぞれから得られた結晶の赤外吸収スペクトル (図1-(3)~(10)) をみると、NH、アミド、(1)、(2)、(3) および-CH=による吸収帯を示し、また元素分析 (実験の部) の結果などから、N-ビニル-N'-*n*-ブチルフタルアミド (3)、N-ビニル-N'-*iso*-ブチルフタルアミド (4)、N-ビニル-N'-*sec*-ブチルフタルアミド (5)、N-ビニル-N'-*tert*-ブチルフタルアミド (6)、N-ビニル-N'-*n*-アミルフタルアミド (7)、N-ビニル-N'-*iso*-アミルフタルアミド (8)、N-ビニル-N'-2-エチルヘキシルフタルアミド

(9) および N-ビニル-N'-ステアリアルフタルアミド (10) であると確認した。なお (1) と *n*-ヘキシルアミンおよびドデシルアミンとの反応も試みたところ、結晶の単離が困難であったが、赤外吸収スペクトルをとると、N-ビニルフタルアミド誘導体になっていることがわかる。

また (2) との反応に用いたアミンは、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、*n*-ヘキシルおよび2-エチルヘキシルアミンであって、それぞれから得た結晶の赤外吸収スペクトル (図2-(11)~(18)) をとると、NH、アミド (1)、(2) および-CH=による吸収帯を示し、また元素分析 (実験の部) の結果などから、N-ビニル-N'-*n*-ブチルスクシンアミド (11)、N-ビニル-N'-*iso*-ブチルスクシンアミド (12)、N-ビニル-N'-*sec*-ブチルスクシンアミド (13)、N-ビニル-N'-*tert*-ブチルスクシンアミド (14)、N-ビニル-N'-*n*-アミルスクシンアミド (15)、N-ビニル-N'-*iso*-アミルスクシンアミド (16)、N-ビニル-N'-*n*-ヘキシルスクシンアミド (17) および N-ビニル-N'-2-エチルヘキシルスクシンアミド (18) であると確認した。

これら反応結果をみると、*n*-ブチル、*iso*-ブチルおよび *sec*-ブチルアミンはともに容易に反応して好収率に N-ビニルアミド誘導体を与えるが、*tert*-ブチルアミンはアミン濃度を増し、しかも長時間反応してもよい結果が得られない。これらアミンの解離定数はそれぞれ pK_a

* 大阪工業技術試験所 (大阪市大淀区大淀町北1)

* Government Industrial Research Institute, Osaka (Oyodo-cho Oyodo-ku, Osaka-shi)

(25°C) *n*-ブチル³⁾ 10.61, *iso*-ブチル³⁾ 10.24, *sec*-ブチル³⁾ 10.56 および *tert*-ブチル³⁾ 10.45 と測定されており余り大きな差異が認められないから、反応の差異は、たとえばアクリロニトリルの炭素不飽和部へのアミンの付加¹⁾において *n*-ブチル, *iso*-ブチルは比較的に反応し易く, *tert*-ブチルアミンが最も反応しにくいという報告がみられるように, *tert*-ブチルアミンの場合は3個のメチル基のために, アミノ基の窒素が N-ビニルイミドのカルボニル基の炭素に接近しにくいのも一因かと考えられる。またアミンのアルキル基の大きさが影響³⁾することも知られているけれども, N-ビニルイミドと脂肪族アミンとの反応ではアルキル基の大きさは余り影響がないようである。

得られた N-ビニルフタルアミド誘導体は, 用いたアミンの炭素数の小さいときは炭化水素系溶剤には溶け難いが³⁾, 炭素数が大きくなると溶解し易くなる傾向がみられる。

II. 実験の部

1. N-ビニル-N'-置換フタルアミドの合成 等モルの N-ビニルフタルイミド (1) とアミンとを室温で反応するとそれぞれに相当する N-ビニルフタルアミド誘導体が得られる。これらの結果を表1および生成物の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

2. N-ビニルフタルイミド (1) と *n*-ヘキシルアミンとの反応 (1) 5.2 g をベンゼン 5 ml に溶かした液へ, *n*-ヘキシルアミン 3 g を加えると反応するが結晶が単離されにくい。ベンゼン溶液のまま赤外吸収スペクトルをとると, (1) による吸収帯は全く消失し, 3,270 cm⁻¹ (NH), 1,660, 1,633 cm⁻¹ (アミド (1)), 1,550, 1,525 cm⁻¹ (アミド (2)) および 980 cm⁻¹ (-CH=) 付近に吸収帯がみられるから N-ビニルフタルアミド誘導体と考えられる。

3. N-ビニルフタルイミド (1) とドデシルアミンとの反応 (1) 3.5 g をベンゼン 5 ml に溶かした液へ, ドデシルアミン 3.7 g を注加すると反応する。結晶が析出しにくいから, そのまま赤外吸収スペクトルをとると, (1) による吸収帯は全く消失し, 3,290 cm⁻¹ (NH), 1,662, 1,637 cm⁻¹ (アミド (1)), 1,554, 1,530 cm⁻¹ (アミド (2)) および 980 cm⁻¹ (-CH=) 付近に吸収帯がみられ, N-ビニルフタルアミド誘導体と考えられる。

4. N-ビニル-N'-置換スクシンアミド誘導体の合成 等モルの N-ビニルスクシンイミド (2) とアミンとを室温で反応するとそれぞれに相当する N-ビニルスクシンアミド誘導体が得られる。これらの結果を表2および生成物の赤外吸収スペクトルを図2に示す。

終りにのぞみ, 本研究に御懇篤なるご指導とご激励を賜った大阪府立大学工学部教授村田二郎博士, ご高配を賜った元第二部長吉川清兵衛博士, 大阪市立工業研究所杉原瑞穂博士に深甚の謝意を表する。

表1 o-RHNOCC₆H₄CONHCH=CH₂

R	m. p. (°C)	収 率 (%)	分 子 式	分 析 値					
				C, %		H, %		N, %	
				計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値
<i>n</i> -C ₄ H ₉	137.5~138.5	96	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68.27	68.26	7.37	7.41	11.37	11.39
<i>iso</i> -C ₄ H ₉	147 ~148	94.9	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ ·H ₂ O	63.61	63.65	7.63	7.75	10.60	10.70
<i>sec</i> -C ₄ H ₉	144 ~145	94.3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68.27	68.30	7.37	7.42	11.37	11.17
<i>tert</i> -C ₄ H ₉	151 ~152	17.6	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	68.27	68.43	7.37	7.36	11.37	11.49
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	109 ~110	92.3	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂					10.76	10.85
<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	130.5~131.5	92.3	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂					10.76	10.82
C ₆ H ₁₇	79.5~ 81	90.5	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂					9.26	9.31
C ₁₈ H ₃₇	98 ~ 99	93.2	C ₂₈ H ₄₆ N ₂ O ₂					6.33	6.44

図 1 N-ビニルフタルアミド誘導体の赤外吸収スペクトル
(Nujol paste)

図 2 N-ビニルスクシンアミド誘導体の赤外吸収スペクトル
(Nujol paste)

表 2 $\text{RHNOCC}_6\text{H}_4\text{CONHCH=CH}_2$

R	m. p. (°C)	収 率 (%)	分 子 式	分 析 値					
				C, %		H, %		N, %	
				計 算 値	実 験 値	計 算 値	実 験 値	計 算 値	実 験 値
<i>n</i> -C ₄ H ₉	152~153	94.4	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	60.58	60.69	9.15	9.08	14.13	14.03
<i>iso</i> -C ₄ H ₉	156~157	95.9	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	60.58	60.75	9.15	9.25	14.13	14.02
<i>sec</i> -C ₄ H ₉	143~144	93.9	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	60.58	60.70	9.15	9.08	14.13	14.27
<i>tert</i> -C ₄ H ₉	104~105	20.7	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂					14.13	13.98
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	155~156	91.9	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂	62.23	62.21	9.50	9.51	13.20	13.17
<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	160~161	95.2	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂	62.23	62.24	9.50	9.48	13.20	13.18
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	157~158	93.3	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	63.68	63.42	9.80	9.86	12.38	12.26
C ₈ H ₁₇	127~128	98	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ O ₂	66.10	65.91	10.30	10.19	11.01	10.88

文 献

- 1) 加藤, 日化 **83** 313 (1962)
- 2) 加藤, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1736 (1962)
- 3) N.F. Hall, M.R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3469 (1932)
- 4) D.S. Tarbel, N. Shakespaare, C.J. Claus, J.F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1217 (1946)
- 5) F.C. Whitmore, H.S. Mosher, R.R. Adams, R. B. Taylor, E. C. Chapin, C. Weisel, W. Yanko, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 725 (1944)

—書 評—

現代化学技術史

(標準応用化学講座 13) 山田 圭一著
コロナ社 (1966年) 204ページ, 700円)

現代人は、化学者であれ、技術者であれ、また研究者であれ、学生であれ、自己の研究課題や学業に専念、没頭して、化学技術全般の流れをゆっくりと眺める機会はきわめて稀であり、またその機会を与えてくれる書物も少なかった。しかし、過去百年足らずの間の化学工業の発展をふりかえってみると、すばらしいだけでなく恐ろしい程の技術が創造され、しかし発展のテンポは日一日と急になってきている。

本書は現代の化学工業技術全体の流れについて、歴史的な概観を読者に与える目的で書かれており、酸・アルカリ、電気化学、アンモニア工業から合成高分子、石油・石炭化学まで含まれるのはもちろん、トランジスター、化学工学、エネルギー問題、研究開発のあり方まで包含している。さらに、その記述は、現代の化学技術を“作り上げられてきたもの”として示すことに重点を置いている。本書はそれぞれの読者に化学技術の進歩についてのダイナミックな印象を与えるばかりでなく、各人の研究課題を広い立場から再認識する機会を与えてくれるものである。もちろん、読者の立場立場によって、受ける印象は異なるが、化学および化学工業に直接、間接関与されるすべての方々に一読をおすすめしたい書物である。

(正 木 澄)