

Georg Manecke, Hans-Peter Aurich und Peter Gergs

Über einige neue Äthyleniminverbindungen, II¹⁾

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, und dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 14. Februar 1966)

Aus α -Brom- und α,α' -Dibrom-dicarbonensäureestern sowie $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ungesättigten Dicarbonensäureestern werden mit Äthylenimin Mono- und Bis-äthylenimino-dicarbonensäureester gewonnen.

Mit dem Ziel, polymerisationsfähige Verbindungen herzustellen, die neben zwei Carbonsäureestergruppen zwei Äthylenimingroupen enthalten, wurden α,α' -Dibrom-alkandicarbonensäureester und zweifach ungesättigte Dicarbonensäureester mit Äthylenimin (**1**) umgesetzt.

1. Umsetzung von α -Brom-carbonsäureestern mit Äthylenimin

Chloressigsäureester lassen sich in Gegenwart von Säureacceptoren zwischen 0 und 25° mit Äthylenimin (**1**) in Äthylenimino-essigsäureester überführen²⁻⁴⁾.

α -Brom-carbonsäureester reagierten unter den gleichen Bedingungen mit **1** sehr heftig, wobei hauptsächlich polymere Produkte entstanden. Diese unerwünschten Polymerisationsreaktionen konnten wir dadurch vermeiden, daß die Umsetzung bei -50° eingeleitet wurde. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, **1** und den Säureacceptor über Calciumhydrid zu trocknen⁵⁾.

Allgemein wurden die Bromcarbonsäureester unter Schutzgas bei -50° in die Mischung von **1** und Triäthylamin eingetragen. Im Verlauf von 40 Stdn. wurde die Reaktionstemperatur auf 0 bis +5° erhöht. Unter diesen Bedingungen wurde das Brom vollständig durch die Äthylenimingroupen ausgetauscht. Eingesetzt wurden 2.4-Dibrom-glutarsäure-diäthylester (**2**)⁶⁾, 2.5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (**3**)⁷⁾, Brommalonsäure-dimethylester (**6**)⁸⁾ und 2.3-Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester (**8**)⁹⁾.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: G. Manecke und H. Heller, Chem. Ber. **95**, 2700 (1962).

²⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. E. Ploetz und E. Weinhardt), Dtsch. Bundes-Pat. 858 700, C. **1953**, 8209.

³⁾ H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. **566**, 210 (1950).

⁴⁾ I. G. Farbenindustrie AG, Werk Ludwigshafen, Franz. Pat. 905 712 (1944).

⁵⁾ W. J. Rabourn und W. C. Howard, J. org. Chemistry **27**, 1039 (1962).

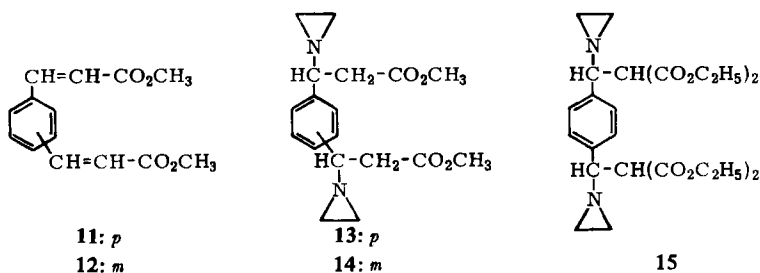
⁶⁾ R. G. Atkinson und R. F. Hunter, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1580.

⁷⁾ P. C. Guha und D. K. Sankharan, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2109 (1937).

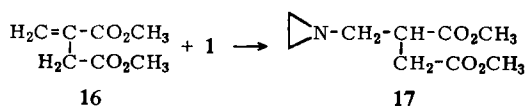
⁸⁾ C. S. Palmer und P. W. McWherter, Organische Synthesen (R. Asmus), Bd. 1, S. 239, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1937.

⁹⁾ R. Anschütz, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2280 (1879).

Ausgangsverbindungen für **13** und **14** waren *p*- bzw. *m*-Phenylen-diacrylsäure-dimethylester (**11** bzw. **12**). **11** wurde aus dem entsprechenden Dichlorid¹²⁾ durch Kochen in Methanol in Gegenwart äquivalenter Mengen von Natriummethylat in 85-proz. Ausbeute erhalten. Diese Arbeitsweise ergab bessere Ausbeuten als das von Ruzicka et al.¹³⁾ angegebene Verfahren. **12** wurde durch einfaches Kochen von *m*-Phenylen-diacrylsäure-dichlorid in absolutem Methanol in 85-proz. Ausbeute erhalten. Das Dichlorid erhielten wir aus der Säure¹³⁾ mit Thionylchlorid analog zur *p*-Verbindung¹²⁾. **11** bzw. **12** wurden, in **1** suspendiert, unter Schutzgas gerührt. Bei Raumtemperatur fand keine merkliche Reaktion statt. Beim Siedepunkt von **1** jedoch entstanden in 70- bzw. 66-proz. Ausbeute **13** bzw. **14**. **13** ist eine farblose kristalline Substanz, **14** ein blaßgelbes dickflüssiges Öl. Kristallines **15** wurde nach der gleichen Methode aus 1,4-Bis-[2,2-bis-äthoxycarbonyl-vinyl]-benzol¹⁴⁾ zu 77% erhalten.



Durch Anlagerung von **1** an Itaconsäure-dimethylester (**16**) gelangte man unter schwacher Wärmetönung bei Raumtemperatur zu Äthyleniminomethyl-bernsteinsäure-dimethylester (**17**)¹⁵⁾.



Die hier beschriebenen neuen Äthylenimino-carbonsäureester lassen sich bis auf eine Ausnahme (**15**) unter Einwirkung kationischer Initiatoren (z. B. Dimethylsulfat) leicht polymerisieren. Die Verbindungen **4**, **13** und **14** bilden harte und völlig unlösliche Polymerisate; da sie mit anderen Äthyleniminverbindungen gut copolymerisieren, stellen sie neuartige Vernetzersubstanzen für polymere Äthylenimino-carbonsäuren dar.

¹²⁾ P. Ruggli und W. Theilheimer, *Helv. chim. Acta* **24**, 899 (1941).

¹³⁾ L. Ruzicka, J. L. Buijs und M. Stoll, *Helv. chim. Acta* **15**, 1222 (1932).

¹⁴⁾ V. V. Perekalin und O. M. Lerner, *J. allg. Chem. (russ.)* **28**, 1815 (1958), *C. A.* **53**, 1312 (1959); C. S. Marvel und R. G. Woolford, *J. org. Chemistry* **23**, 1658 (1958).

¹⁵⁾ *Farbwerke Hoechst AG (Erf. H. Bestian)*, *Amer. Pat.* 2 626 931, *C. A.* **47**, 5722 e (1953).

Beschreibung der Versuche

Die Destillationsdrucke wurden mit einem Vakuummeter nach Gaede, die Brechungsindices mit einem Zeiss-Refraktometer bestimmt.

Äthyleniminomalonsäure-dimethylester (7): 51.3 g (0.24 Mol) *Brommalonsäure-dimethylester* (6)⁸ werden unter Schutzgas bei -60° in die gerührte Mischung von 39 ccm trockenem *Äthylenimin* (1) (0.75 Mol) und 63 ccm trockenem *Triäthylamin* (0.45 Mol) getropft. Die Temp. wird pro Stde. um 5° erhöht; bei $+5^{\circ}$ wird 8 Stdn. belassen. Nach Zugabe von 100 ccm trockenem Äther wird filtriert. Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. bei ca. $+5^{\circ}$ entfernt. Zum Rückstand werden erneut 100 ccm Äther gegeben. Nach eintägigem Aufbewahren bei -10° wird dekantiert und der Äther abgezogen. Die Substanz wird über festem NaOH i. Feinvak. destilliert. Das farblos übergehende Destillat (n_D^{20} 1.4600) färbt sich gelb. Die Substanz kristallisiert in der Kälte, Schmp. $9-12^{\circ}$, Ausb. 21 g (51%).

$C_7H_{11}NO_4$ (173.2) Ber. N 8.10 Gef. N 8.20

Äthyleniminofumarsäure-diäthylester (10): 100 g (0.30 Mol) *2,3-Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester* (8)⁹ (Racemat) werden bei -40° in die kräftig gerührte Mischung von 104 ccm (2.0 Mol) **1** und 140 ccm (1.0 Mol) *Triäthylamin* getropft. Die Temp. wird innerhalb von 2 Stdn. auf -20° und anschließend stündlich um ein Grad erhöht. Nach weiterem 10stdg. Rühren bei $+5^{\circ}$ wird mit 100 ccm Äther versetzt und filtriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats werden i. Vak. bei ca. 5° entfernt und der Rückstand mit 3mal 50 ccm Wasser gewaschen. Die Nadeln werden von öligen Bestandteilen abgepreßt. Schmp. 51° (aus Petroläther), Ausb. 47 g (67%).

$C_{10}H_{15}NO_4$ (213.2) Ber. C 56.33 H 7.09 N 6.57 Gef. C 56.12 H 6.90 N 6.75

Das durch Vakuumdestillation gereinigte Öl hat die gleiche Zusammensetzung wie **10**.

Gef. C 56.55 H 6.89 N 6.57

2,4-Bis-äthylenimino-glutarsäure-diäthylester (4): 100 g (0.29 Mol) *2,4-Dibrom-glutarsäure-diäthylester* (2)⁶ (Mischung von Racemat und Mesoform) werden bei -50° in die Mischung von 1 Mol *Triäthylamin* und 2 Mol **1** getropft und, wie oben beschrieben, weiterbehandelt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile des Filtrats, zuletzt i. Feinvak. bei $+5^{\circ}$, werden erneut 100 ccm trockener Äther zugegeben. Es fallen polymere Produkte in öliger Form aus, von denen nach 24 Stdn. bei -10° dekantiert wird. Der Äther wird entfernt und die Substanz über festem NaOH i. Feinvak. destilliert. Dann wird, ebenfalls über NaOH, mit einer kurzen Raschig-Kolonne i. Feinvak. fraktioniert. Die zuerst übergehenden Anteile sind stickstoffärmer und haben einen niedrigeren Brechungsindex als **4**. **4** ist eine gelbe, hygroskopische Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4640, Sdp._{0.1} $96-98^{\circ}$. Ausb. 16 g (20%).

$C_{13}H_{22}N_2O_4$ (270.3) Ber. C 57.75 H 8.20 N 10.35 Gef. C 57.56 H 8.18 N 10.21

2,5-Bis-äthylenimino-adipinsäure-diäthylester (5): 100 g (0.28 Mol) *2,5-Dibrom-adipinsäure-diäthylester* (3)⁷ (Mesoform, Schmp. 66°) werden, feingepulvert, bei -50° in die Mischung von 1 Mol *Triäthylamin* und 2 Mol **1** eingetragen. **5** wird in der üblichen Weise isoliert und ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4681, Sdp._{0.1} $114-116^{\circ}$. Ausb. 37.8 g (68%).

$C_{14}H_{24}N_2O_4$ (284.3) Ber. C 59.13 H 8.51 N 9.85 Gef. C 59.25 H 8.77 N 9.80

Mol.-Gew. 286 (kryoskop. in Benzol)

p-Phenylen-diacrylsäure-dimethylester (11): 40 g (0.157 Mol) *p-Phenylen-diacrylsäure-dichlorid*¹² werden in 1 l absol. *Methanol* unter Zugabe der äquiv. Menge *Natriummethylat* 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das überschüss. *Methanol* i. Vak. abgezogen

und der Rückstand aus Benzol/Methanol (1:1) umkristallisiert. Schmp. 166–167° (Lit.¹³): 167–168°, Ausb. 32.4 g (85%).

m-Phenylendiacylsäure-dimethylester (12): 40 g (0.157 Mol) rohes *m*-Phenylendiacylsäure-dichlorid (aus *m*-Phenylendiacylsäure¹³) und Thionylchlorid analog zur *p*-Verbindung¹²) werden in 1.2 l absol. Methanol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Umkristallisieren aus absol. Methanol Schmp. 131–132° (Lit.¹³): 133°, Ausb. 32.5 g (85%).

1.4-Bis-[1-äthylenimino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol (13): 24.6 g (0.10 Mol) 11 werden mit 60 ccm 1 vermischt und unter kräftigem Rühren unter Schutzgas auf dem Wasserbad erhitzt (Badtemp. 70–75°). 11 geht nach einigen Stdn. in Lösung. Nach 5 Stdn. werden weitere 40 ccm 1 zugegeben. Nach insgesamt 20stdg. Kochen wird überschüss. 1 i. Vak. abgezogen und restliches 1 durch mehrmalige Zugabe von Benzol und Einengen i. Vak. entfernt. Es bleibt ein teils kristalliner, teils sirupöser, gelblicher Rückstand, der nach Zugabe von einigen ccm Petroläther in der Kälte zu einem gelblichen Kristallbrei erstarrt. Nach Behandeln mit Aktivkohle in Benzol aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle; gut löslich in Benzol, Toluol, Methanol. Ausb. 23.3 g (70%). Schmp. 114–116°.

C₁₈H₂₄N₂O₄ (332.4) Ber. C 65.04 H 7.28 N 8.43 Gef. C 64.85 H 7.09 N 8.26

1.3-Bis-[1-äthylenimino-2-methoxycarbonyl-äthyl]-benzol (14): 5.5 g (22 mMol) 12 und 60 ccm 1 werden unter kräftigem Rühren unter Schutzgas auf dem Wasserbad erhitzt (Badtemp. 70–75°). 12 geht nach kurzer Zeit in Lösung. Danach werden noch weitere 40 ccm 1 zugegeben. Nach ca. 15stdg. Erhitzen wird überschüss. 1 i. Vak. abgezogen, zur völligen Entfernung von 1 mehrmals Benzol zugegeben und i. Vak. abdestilliert. Es bleibt ein sirupöser, gelblicher Rückstand. Man nimmt in trockenem Benzol auf und kocht mit Aktivkohle auf. Dann wird das Benzol bis auf ca. 10 ccm i. Vak. entfernt und 14 durch Zusatz von trockenem Petroläther ausgefällt. Nach 12 Stdn. im Tiefkühlschrank (–15°) wird die ölige Phase abgetrennt, in 20–30 ccm trockenem Methanol aufgenommen und durch ein hartes Filter filtriert. Danach wird der Alkohol i. Vak. abdestilliert; Lösungsmittelreste werden im Vakuum-trockenschrank bei 35–40° entfernt (Trockenmittel NaOH/Paraffin). 14 ist ein blaßgelbes, viskoses Öl. Ausb. 4.9 g (66%), n_D^{20} 1.5174.

C₁₈H₂₄N₂O₄ (332.4) Ber. C 65.04 H 7.28 N 8.43 Gef. C 65.06 H 7.39 N 8.73

1.4-Bis-[1-äthylenimino-2.2-bis-äthoxycarbonyl-äthyl]-benzol (15): 41.7 g (0.10 Mol) 1.4-Bis-[2.2-bis-äthoxycarbonyl-vinyl]-benzol werden mit 80 ccm 1 unter Schutzgas auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren erhitzt (Badtemp. 70–75°). Nach 4 Stdn. werden weitere 50 ccm 1 zugegeben. Die Reaktionszeit beträgt insgesamt 24 Stdn. Der ungesättigte Ester löst sich im Verlauf der Reaktion langsam auf, während das Reaktionsprodukt gleichzeitig zum Teil ausfällt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wird überschüss. 1 i. Vak. abgezogen und restliches 1, wie oben beschrieben, entfernt. Der kristalline, blaßgelbe Rückstand gibt aus Benzol farblose Kristalle, schwer löslich in Benzol, Toluol. Schmp. 169–171°, Ausb. 37 g (77%).

C₂₆H₃₆N₂O₈ (504.6) Ber. C 61.89 H 7.19 N 5.55 Gef. C 61.87 H 7.20 N 5.68

Äthyleniminomethyl-bernsteinsäure-dimethylester (17): Unter Schutzgas werden bei Raumtemp. zu 50 g (0.2 Mol) Itaconsäure-dimethylester (16) 30 ccm 1 gegeben. Die Innentemp. steigt beim Einsetzen der Reaktion um etwa 10° an. Nach Abklingen der Wärmetönung wird noch 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Bei der anschließenden Destillation i. Feinvak. geht 17 als farblose Flüssigkeit über, n_D^{20} 1.4509, Sdp._{0.02} 94–96°, Ausb. 61 g (96%).

C₉H₁₅NO₄ (201.2) Ber. C 53.77 H 7.52 N 6.96 Gef. C 53.15 H 7.42 N 6.71