

144. Über die Reaktion von Phenolen mit *N*-substituierten Maleinimiden

von Alfred Renner, Imre Forgo, Walter Hofmann und Klaus Ramsteiner

Forschungslaboratorien der Division Kunststoffe und Additive und der
Division Agrarchemie der CIBA-GEIGY AG, CH-4000 Basel

(14.III.78)

The Reaction of Phenols with *N*-substituted Maleinimides

Summary

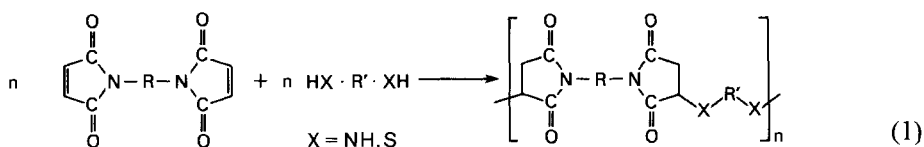
Phenoxysuccinimides are formed by the base catalysed addition of phenols to *N*-substituted maleinimides. In the presence of catalytic amounts of tertiary aliphatic amines yields as high as 90% are obtained. A series of adducts of mono- and di-phenols to mono- and bismaleinimides is described. Pure phenoxysuccinimides are stable compounds but the basic catalysts of their formation give rise to their decomposition into the phenolic component and oligomeric maleinimide. A nucleophilic reaction mechanism both for the formation and the decomposition is discussed. A new crosslinked addition polymer from a diphenol and a bismaleinimide with a surprisingly high heat stability is described.

1. Einleitung. - Die elektronenarme Doppelbindung des Maleinimids ist zur Addition von Nucleophilen befähigt [1]. Mehrere Autoren haben beispielsweise Ammoniak, primäre und sekundäre Amine mit *N*-substituierten Maleinimiden zur Reaktion gebracht und dabei Derivate des Asparaginsäureimids erhalten [2-9]. Thiole und Thiolat-Ionen gehören zu den stärksten Nucleophilen. Dementsprechend gibt es auch eine Reihe von Beispielen für deren Addition an Maleinimide unter Bildung von Derivaten des Mercaptobernsteinsäureimids [10-14].

Alkohole, Phenole und Carbonsäuren sind wesentlich schwächere Nucleophile. Es erstaunt daher nicht, dass sich in der Literatur nur ein einziger Hinweis auf die Addition eines sauerstoffhaltigen Nucleophils findet - nämlich von Methanol an *N*-Phenylmaleinimid unter gleichzeitiger Methanolyse des Imidringes und Bildung von α -Methoxysuccinanilsäure-methylester [15].

Es haben wohl einige Autoren über die Entstehung von Komplexen aus mehrwertigen Phenolen und Maleinimid berichtet [16] [17]; da hierbei keine Hauptvalenzbildungen durch nucleophile Addition gebildet werden, haben diese Ergebnisse keinen direkten Bezug auf den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Polyaddition bifunktioneller stickstoff- und auch schwefelhaltiger Nucleophile an Bis-maleinimide gemäss folgender allgemeiner Gleichung hat Anwendung zur Polymersynthese gefunden:



Für R und auch für R' wurde mit besonderem Erfolg der Diphenylmethanrest verwendet [18] [19]. Wird das Bis-imid im Überschuss verwendet, erhält man kürzerkettige Präpolymeren mit endständigen Doppelbindungen. Sie können durch nachfolgende thermische Polymerisation unter Formgebung ausgehärtet werden [20]. Man erhält auf diese Weise Kunststoffe von hoher Hitzebeständigkeit.

In diesem Zusammenhang machten wir die Beobachtung, dass man vernetzte Polymeren mit guter mechanischer Festigkeit, hoher Glasumwandlungstemperatur und guter Dauer-Wärmebeständigkeit erhält, wenn man Bis-maleinimide mit mehrwertigen Phenolen wie *o, o*-Dimethyl-diphenylmethan-4, 4'-diol (= Bisphenol A) oder Phenol-Formaldehydnovolaken in Gegenwart basischer Katalysatoren bei erhöhter Temperatur umsetzt [21]. Wir interpretierten diese Härtingsreaktion ebenfalls als eine nucleophile Polyaddition. Gewisse Eigenschaften dieser Polymeren wie z. B. ihr dielektrischer Verlustfaktor liessen jedoch auf einen unvollständigen Umsatz der phenolischen Hydroxylgruppen bei der Polymerbildung schliessen. Dieser Umstand, sowie die Tatsache, dass die Addition von Phenolen an Maleinimide überhaupt nicht bekannt ist, veranlassten uns, diese Reaktion zunächst anhand monofunktioneller Modellsbstanzten zu untersuchen. Über die hierbei erhaltenen Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

2. Ergebnisse. - 2.1. *Herstellung von Phenoxysuccinimiden.* Aus Gründen struktureller Ähnlichkeit mit der vorhin erwähnten Polyaddition wählten wir als Modellreaktion die Umsetzung von *N*-Phenylmaleinimid (Smp. 85–87°) mit 4-*t*-Butylphenol (Smp. 97–98°). Ohne Katalysator wurde sowohl in der Schmelze als auch in Lösung kein Umsatz erzielt, wohl aber in Gegenwart basischer Katalysatoren. Die *Tabelle 1* zeigt die Wirkung verschiedener Katalysatoren.

Tabelle 1. Umsetzung äquivalenter Mengen von 4-t-Butylphenol (4-t-BP) mit N-Phenylmaleinimid (PMI) in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (2 Stunden Reaktionsdauer in der Schmelze bei 85°)

Katalysator	Mol-Verhältnis Katalysator/PMI	Ausbeute in %
-	0	0
KOH	0,1	15
KOH-Dibenzo-18-crown-6	0,004	21
NaOCH ₃	0,1	13
(CH ₃) ₃ COK	0,1	14,7
Triäthylamin (TEA)	0,1	80
Tributylamin	0,1	88
Trioctylamin (TOA)	0,1	93,5
Diazabicyclooctan	0,05	54
Benzyl dimethylamin	0,1	21
Dimethylanilin	0,1	15,3
Pyridin	0,1	10,2
Amberlite IR 120	15% bez. auf PMI + 4- <i>t</i> -BP	16,3

Tabelle 1 zeigt, dass sich als Katalysatoren für die Herstellung der Addukte in guter Ausbeute nur tertiäre aliphatische Amine eignen. Primäre und sekundäre Amine sind – wie eingangs erwähnt – selbst additionsfähig und deshalb als Katalysatoren ungeeignet. Saure Katalysatoren wie *p*-Toluolsulfosäure, Schwefelsäure, Borfluorid oder Zinntetrachlorid bewirken wohl die kationische Polymerisation des *N*-Phenylmaleinimids, nicht aber die Addition von phenolischen Verbindungen.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Addition von 4-*t*-Butylphenol an äquivalente Mengen von *N*-Phenylmaleinimid.

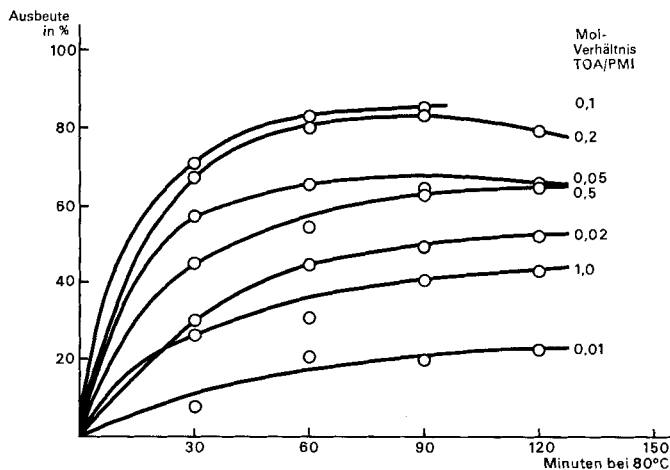


Fig. 1. Bildung von (4-*t*-Butylphenoxy)-*N*-phenylsuccinimid in Gegenwart verschiedener Mengen Tri-*n*-octylamin (TOA) als Katalysator in der Schmelze bei 80°.

Auch bei kleinen Katalysatorkonzentrationen ist die Reaktion nach 2 Std. im wesentlichen beendet. Um gute Ausbeuten zu erzielen, sind beträchtliche Katalysatormengen – nämlich 0,05 – 0,2 mol *t*-Amin nötig. Noch höhere Katalysatorkonzentrationen bewirken neben der nucleophilen Addition des Phenols auch die anionische Polymerisation des *N*-Phenylmaleinimids. Die Adduktausbeute nimmt demgemäss wieder ab.

Wird die Reaktionsdauer auf z. B. 24 Std. ausgedehnt, dann sinkt die Ausbeute nach dem Maximum bei ca. 2 Std. leicht, jedoch signifikant ab. Da auch die Konzentration von 4-*t*-Butylphenol wieder etwas zunimmt, muss eine Rückspaltung des Addukts angenommen werden, auf deren Natur weiter unten noch ausführlicher eingegangen wird.

Die Ausbeute an (4-*t*-Butylphenoxy)-*N*-phenylsuccinimid ist stark temperaturabhängig, wie Fig. 2 zeigt. Die Herstellung in der Schmelze ist unterhalb 80° nicht möglich, bei 90° wird die maximale Ausbeute von 93% erreicht, die mit steigender Temperatur stark abfällt. Erwartungsgemäss können bei der Herstellung in Lösung gute Ausbeuten in einem breiteren Temperaturbereich (50–110°) erzielt werden, oberhalb dessen sie dann ebenfalls stark abfallen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Ester und Ketone sind die für diese Reaktion bestgeeigneten Lösungsmittel, Dioxan und Dimethylformamid sind hierfür nicht zu empfehlen.

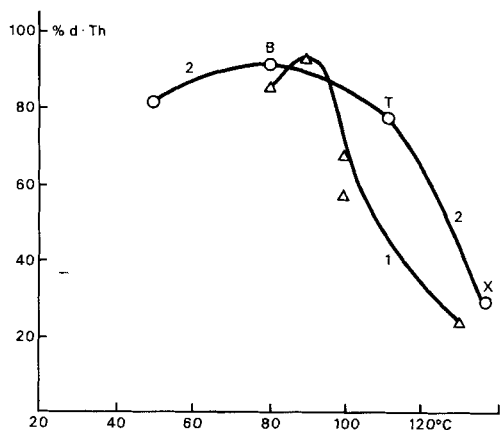
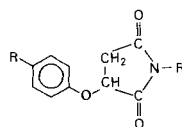


Fig. 2. Abhängigkeit der Adduktausbeute von der Reaktionstemperatur

Kurve 1: Schmelze; Rk.dauer 2 Std., 0,05 mol TOA.

Kurve 2: Lösung 28,3 Gew.-% in Benzol (B), Toluol (T) bzw. Xylol (X); Rk.dauer 6 Std., 0,20 mol TEA.

Tabelle 2. Phenoxysuccinimide der allgemeinen Formel



Verbindung Nr.	R	R'	Katalysator	Temperatur °C	Ausbeute in %	Umkrist. aus	Smp. (°C)
1	H	C ₆ H ₅	TEA	60	50	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	180-1
2	CH ₃	C ₆ H ₅	TEA	60	92	CH ₂ Cl ₂	208-9
3	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	TOA	85	93,5	Benzol	157-8
4	H ₃ C(CH ₂) ₈	C ₆ H ₅	TOA	80	86	Alkohol	135-6
5	H ₃ C ₂ · O · C(=O)	C ₆ H ₅	TEA	78	10	Benzol	150-3
6	Cl	C ₆ H ₅	TOA	78	70	Benzol	175-6
7	C(CH ₃) ₃	Cyclohexyl	TOA	87	30	Hexan	118-9
8	C(CH ₃) ₃	<i>n</i> -Hexyl	TEA	78	30	-	45-6

Tabelle 3. Bis-Succinimide

Nr.	Strukturformel	Rk. Temp. (°C)	Katalysator	Ausbeute in %	Umkrist. aus	Smp. (°C)
9		90	TEA	40	C ₂ H ₄ Cl ₂	202
10		92	TEA	40	C ₂ H ₄ Cl ₂	232-7
11		105	TEA	13	DMF	264-6
12		105	TBuA	35	Isopropyl-alkohol	205-90

Die Tabellen 2 und 3 zeigen eine Reihe von neuen substituierten Phenoxy-succinimiden bzw. Bissuccinimiden, die unter Anwendung der oben beschriebenen günstigsten Reaktionsbedingungen hergestellt wurden.

Die Elementarzusammensetzungen der Substanzen 1-12 stimmen mit den auf die Bruttoformeln berechneten Werten im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die Massen der Molekular-Ionen von 1-12 entsprechen den berechneten Molekulargewichten. Im übrigen zeigen die Massenspektren der Phenoxy-succinimide die zu erwartenden Fragmentmassen.

Durch die Addition eines Phenols an ein *N*-substituiertes Maleinimid entsteht ein Chiralitätszentrum - die Verbindungen 1-12 sind demnach racemische Gemische, deren Trennung in die einzelnen optischen Antipoden indessen nicht versucht wurde. - Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Addukte tritt ein für die Gruppierung $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_x(\text{CO})-\text{C}_y\text{H}_y\text{H}_B-\text{CO}$ mit chiraalem C_x charakteristisches *ABX*-Teilspektrum auf. Im Kresoladdukt 2 wird dieses durch folgende Parameter charakterisiert: chemische Verschiebung (in ppm mit TMS als Standard): $\delta_x=5,44$; $\delta_A=3,45$; $\delta_B=2,95$; Kopplungskonstanten in Hz: $J_{AB}=17$, $J_{AX}=8,2$, $J_{BX}=4,8$. - Die entsprechenden Kohlenstoffatome weisen folgende Verschiebungen auf (in ppm mit TMS als Standard): $\delta_x=72,33$, $\delta_y=36,12$.

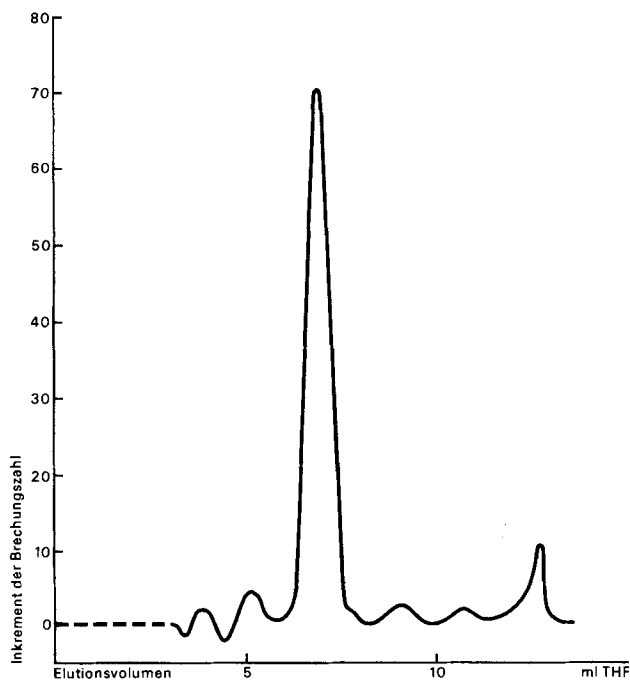


Fig. 3. Gelpermeations-Chromatogramm eines (2:1)-Addukts aus 4,4'-Bis(maleinimido)-diphenylmethan und Bisphenol A

2.2. *Versuche zur Herstellung makromolekularer Polyadditionsprodukte.* - 2.2.1. *Lineare Additionspolymeren.* Da bei der Umsetzung einwertiger Phenole mit Mono-Imiden die Ausbeute nicht quantitativ ist und bei der Herstellung der Bis-Imide im besten Fall um 40% beträgt, war es äusserst unwahrscheinlich, makromolekulare Additionspolymeren durch Umsetzung eines 2wertigen Phenols mit einem Bis-Imid zu erhalten, ähnlich wie das *Crivello* mit Diaminen [18], Schwefelwasserstoff oder Dimercaptanen [19] beschrieben hat. In der Tat ist es nicht gelungen, Polyaddukte aus 4,4'-Bis(maleinimido)-diphenylmethan und Bisphenol A mit einer Grenzviskosität von $> 0,20$ dl/g herzustellen.

2.2.2. *Vernetzte Polymeren.* Immerhin gelingt es, harzartige Addukte aus Bis-Maleinimiden in Überschuss und 2-wertigen Phenolen herzustellen, die endständige Doppelbindungen aufweisen und durch thermische Polymerisation unter Formgebung gehärtet werden können.

2.2.2.1. *Harzartiges Addukt.* Schmilzt man 2 mol 4,4'-Bis(maleinimido)-diphenylmethan (Smp. 158°) und 1 mol Bisphenol A (Smp. 156°) in Gegenwart von 0,5% *N, N, N', N'*-Tetramethyl-diphenylmethan-4,4'-diamin als Katalysator bei 130° zusammen, so erhält man ein harzartiges Addukt vom Erweichungspunkt 55° (gemessen auf der *Koflerbank*). Das Gelpermeationschromatogramm (*Fig. 3*) zeigt, dass ein ziemlich einheitliches Produkt vorliegt.

2.2.2.2. *Härtung.* Das unter 2.2.2.1 beschriebene Addukt wurde im Rotationsverdampfer bei 15 Torr und einer Badtemperatur von 180° aufgeschmolzen, in Formen von $150 \times 150 \times 4$ bzw. $150 \times 150 \times 2$ mm³ gegossen, während 14 Stunden bei 190° und 4 Std. bei 220° ausgehärtet. Wir erhielten fehlerfreie, rotbraune, harte Platten, an denen folgende Eigenschaften bestimmt wurden:

Biegefestigkeit [22]:	135 N/mm ²		
nach 3-tägiger Alterung bei 270° :	146 N/mm ²		
nach 10-tägiger Alterung bei 270° :	115 N/mm ²		
Schlagbiegefestigkeit [23]:	0.7 Ncm/mm ²		
Formbeständigkeit in der Wärme [24]:	274°		
nach 3-tägiger Alterung bei 270° :	273°		
nach 10-tägiger Alterung bei 270° :	279°		
Quellung in Wasser bei Raumtemperatur:	0,82 Gew.-%		
nach 3-tägiger Alterung bei 270° :	1,22 Gew.-%		
nach 10-tägiger Alterung bei 270° :	1,19 Gew.-%		
Spez. Widerstand [25]:	$4,2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$		
Dielektrizitätskonstante:	3,6		
Verlustfaktor ($\tan \delta$) bei 23° :	0,43	160° :	1,25
60°:	0,70	200°:	3,20
110°:	0,95		

2.3. *Über die Rückspaltung von Phenoxysuccinimiden.* - 2.3.1. *Verhalten des Addukts 1 bei der thermogravimetrischen Analyse.* Die Abnahme der Adduktausbeute bei längerer Reaktionsdauer und höherer Temperatur, die schlechten Ausbeuten bei der Herstellung von Addukten, die ein bifunktionelles Reaktand enthalten, sowie die erfolglosen Versuche, höhermolekulare Polyaddukte herzustellen, deuten auf eine Spaltungsreaktion hin. Einen ersten Aufschluss über deren Natur und über die Rolle des basischen Katalysators gab uns die thermogravimetrische Analyse (*Tabelle 4*).

Die Gewichtsabnahme des Addukts in Abwesenheit eines Katalysators setzt erst bei 189° ein, die Hauptmenge (93,1%) verflüchtigt sich bei 332° , was annähernd dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck entsprechen dürfte. Ein kleiner, temperaturbeständiger Rückstand verbleibt bis 520° .

Enthält das Addukt 1 0,1 mol Trioctylamin als Katalysator, setzt der Gewichtsverlust bereits bei 150° ein. Bis 220° haben sich schon 39,2% verflüchtigt; der Phenol-

Tabelle 4. Resultate der thermogravimetrischen Analyse von 1

	Addukt 1	Addukt 1 + 0,1 mol TOA
<i>Beginn des Gewichtsverlusts</i>	189	150
<i>Zersetzungsquote bei verschiedenen Temperaturen</i>	1,3% bei 200° 93,1% bei 332° 5,6% bei 520°	3,7% bei 164° 19,8% bei 179° 15,7% bei 220° 31,9% bei 407° 28,9% bei 570°
<i>Endotherme Reaktionen; DTA-Pike bei</i>	180°(Smp.) 207°	160°
<i>Exotherme Reaktionen; DTA-Pike bei</i>	450° 520°	143° 153° 170° 180° 410° 570°

anteil des Adduktes 1 und das Amin würde zusammen 42,8% betragen. Im Gegensatz zum unkatalysierten Verhalten findet hier bei weiterer Temperatursteigerung zunächst keine nennenswerte Verdampfung statt, erst oberhalb 400° zersetzt sich der recht hitzbeständige Rückstand.

Ein prinzipiell ähnliches Bild zeigt die Differential-Thermoanalyse. Wegen der teilweisen Überlagerung exothermer und endothermer Pike ist eine kalorimetrische Auswertung der Thermogramme nicht möglich. Bemerkenswert sind wiederum die exothermen Pike im Bereich von 400 bis 600°, die auf einen oxydativen Abbau, auf eine Verbrennung eines nicht flüchtigen (polymeren?) Materials hindeuten.

Genaueren Aufschluss sowohl über die Bildung wie auch über die Spaltung von Phenoxy succinimiden gibt die Verfolgung der Reaktion durch die Gel-Permeationschromatographie (GPC.), die in *Figur 4* dargestellt ist.

Durch Integration der GPC.-Pike wurden die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ermittelt. Sie sind in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in *Fig. 5* dargestellt. Aus beiden Diagrammen geht folgendes hervor: a) das monomere Phenylmaleinimid ist nach 5 Stunden praktisch aufgebraucht (vorwiegend durch die Adduktbildung); b) 4-*t*-Butylphenol durchläuft nach 2 Stunden ein Konzentrationsminimum, beginnt dann sich wieder rückzubilden und erreicht nach 24 Stunden 87,5% seiner Ausgangskonzentration; c) das Addukt selbst ist eine kurzlebige Spezies, die nach 2 Std. ihre höchste Konzentration erreicht und nach einem Tag verschwindet; d) der Katalysator (Triäthylamin) wird nicht verbraucht; e) ein höhermolekulares Produkt bildet sich auf Kosten des Addukts und damit auch des Phenylmaleinimids; es zeigt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich oberhalb 400°. Seine Elementaranalyse gab folgende Resultate, die sehr nahe an die eines Homopolymeren von *N*-Phenylsuccinimid heran kommen:

(C₁₀H₇NO₂)_n Ber. C 69,36 H 4,05 N 8,09 O 18,50%
Gef. „ 68,8 „ 4,2 „ 8,2 „ 18,0 %

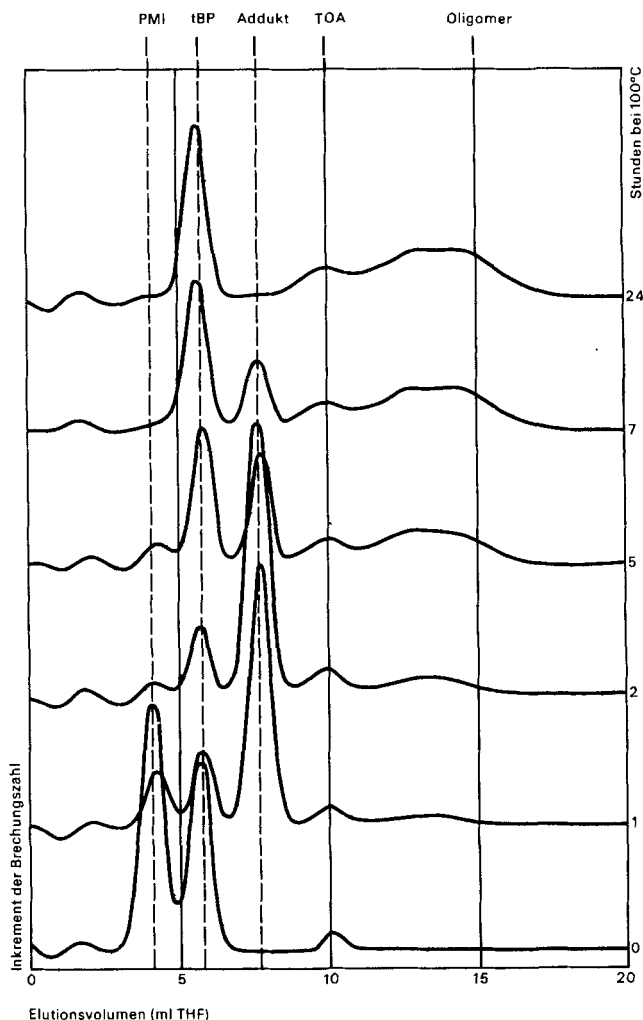


Fig. 4. Gelpermeationschromatogramme von Reaktionsgemischen aus 4-*t*-Butylphenol und *N*-Phenylmaleinimid nach verschiedener Reaktionsdauer bei 100° in Gegenwart von Trioctylamin

Sein Massenspektrum weist folgende Pike auf: 173 (*N*-Phenylmaleinimid), 175 (*N*-Phenylsuccinimid), 346 (dimeres PMI), 519 (trimeres PMI), 692 (tetrameres PMI), 865 (pentameres PMI).

Aufgrund dieser Befunde und seiner Grenzviskosität von 0,11 dl/g in *m*-Kresol ist es als Oligo-*N*-Phenylmaleinimid anzusehen.

3. Diskussion der Ergebnisse. – Die Tatsache, dass (Phenol-PMI)-Addukte nur in Gegenwart basischer Katalysatoren erhalten werden, deutet auf einen nucleophilen Additionsmechanismus hin, der sich folgendermassen formulieren lässt:

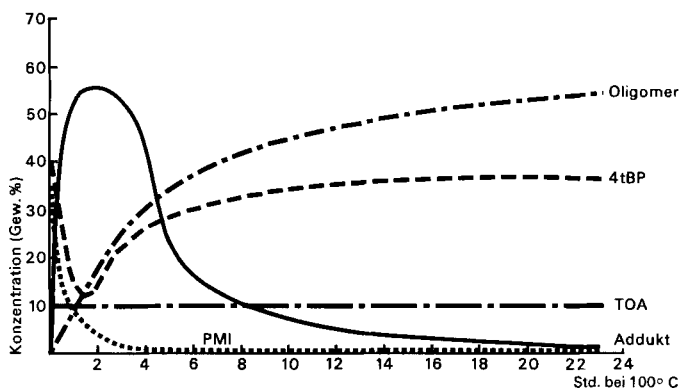
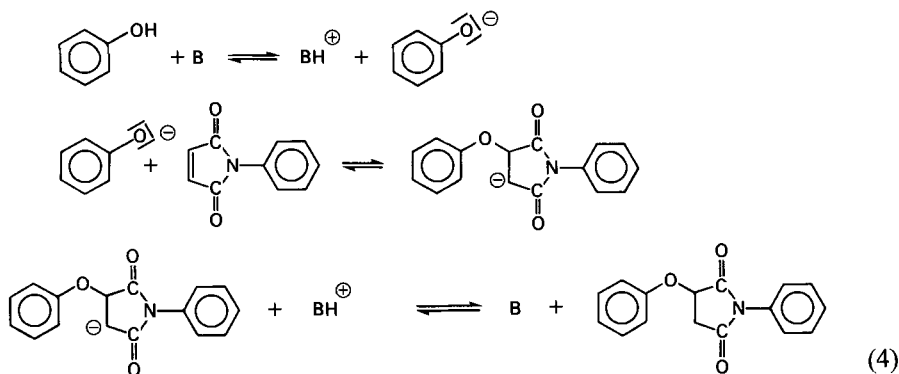
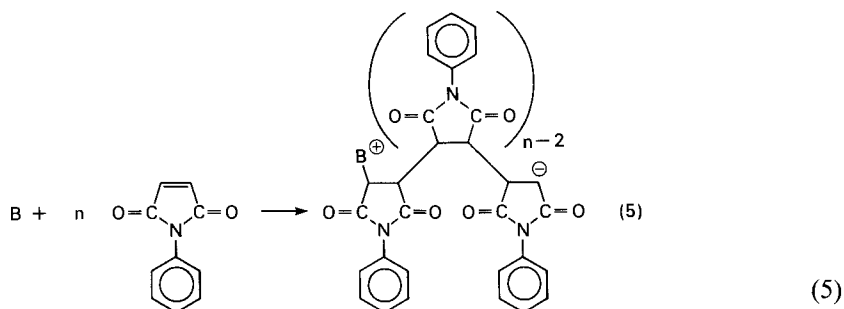


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von a) N-Phenylmaleinimid (PMI); b) 4-t-Butylphenol (4tBP); c) Trioctylamin (TOA); d) Phenoxy-N-phenylsuccinimid (Addukt) und e) oligomerem N-Phenylmaleinimid errechnet aus den Gelpermeationschromatogrammen von Figur 4

Fig. 5 zeigt, dass die Base B zeitunabhängig in konstanter Konzentration vorliegt, was ihrem katalytischen Charakter entspricht. Da sie sowohl die Bildung wie auch die Spaltung der Addukte katalysiert, ist primär ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Reaktand und Addukt anzunehmen, wie dies in den Gleichungen 2-4 angedeutet ist. Diesem überlagert sich jedoch ein zweites Gleichgewicht zwischen monomeren und oligomeren PMI. Letzteres liegt völlig auf der Seite des sehr stabilen, schwerlöslichen Oligo-PMI, das sich durch anionische Polymerisation mit Hilfe der gleichen Basen als Initiator gemäss Gl. (5) bildet. Hierbei ist die Bildung cyclischer Oligomere unter Basenabspaltung und Ladungsausgleich durchaus möglich. Durch diese Oligomerisierung wird ständig PMI aus dem Gleichgewicht mit dem Addukt herausgezogen, welches auf diese Art völlig aufgebraucht wird.

Selbstverständlich ist die ionische Polymerisation von PMI von Anfang an als Nebenreaktion in Betracht zu ziehen. Es wurden daher mit den stärksten Basen wie $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OK}$, KOH , NaOCH_3 und Pyridin nur geringe Adduktausbeuten erzielt, wie die Tabelle 1 zeigt, dafür aber viel unlösliche polymere Nebenprodukte erhalten. Vielleicht besitzen die tertiären aliphatischen Amine jene «richtige» Basenstärke



($9 < pK_B < 11$), die neben relativ langsamer Oligomerisierung genügend rasche Adduktbildung und damit gute Ausbeuten gewährleistet.

Die Addukte sind nach der Entfernung des Katalysators durchaus stabile Verbindungen (s. 2.3.1). In Gegenwart eines basischen Katalysators spielen sie die Rolle eines «latenten» Monomeren. Es ist uns keine Homopolymerisation bekannt, die gemäss



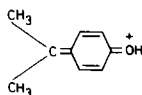
verläuft, wie dies bei den Phenoxysuccinimiden der Fall ist.

In Anbetracht dieser Sachlage leuchtet es ein, dass ein hochmolekulares, lineares Polyaddukt aus einem Bis-Imid und einem Bisphenol nicht herstellbar ist. Der Katalysator bewirkt Auf- und Abbau des Polymeren und gleichzeitig auch die Imid-Homopolymerisation. Überraschend sind jedoch die guten Eigenschaften – im besonderen die hohe Glasumwandlungstemperatur und die gute Hitzebeständigkeit des im Kapitel 2.2.2 beschriebenen vernetzten Polymeren. In einem so starren, makromolekularen Netzwerk wie dem jenes vernetzten Polyaddukts, scheint die Rückspaltungsreaktion zumindest unterhalb der Glasumwandlungstemperatur sterisch gehindert bzw. eingefroren zu sein. Über eine Weiterentwicklung jener vernetzten Polyaddukte zu technisch wertvollen, hitzebeständigen Kunststoffen werden wir an anderer Stelle berichten [26].

4. Experimenteller Teil. – 4.1. *Herstellung von 4-t-Butylphenoxy-N-phenylsuccinimid.* 7,5 g 4-t-Butylphenol (0,05 mol), 8,65 g N-Phenylmaleinimid (0,05 mol) und 1,8 g Trioctylamin (5 mmol) wurden innig vermischt, aufgeschmolzen und 2 Std. unter Rühren erwärmt. Zu Anfang ist die Reaktion exotherm, hierbei färbt sich das Gemisch dunkelrot an. Eine kleine Menge PMI verflüchtigt sich und schlägt sich an den kühleren Teilen der Apparatur nieder. Nach 2 Std. wird das Gemisch fest. Es wird in 200 ml Aceton gelöst, durch 1 l kaltes Wasser gefällt, abfiltriert und bei 70°/15 Torr bis zum konstanten Gewicht (15,1 g) getrocknet. Nach der Umkristallisation aus Benzol wurden 12,2 g Addukt erhalten, Smp. 157–158°.

$C_{20}H_{21}NO_3$ (323,38) Ber. C 74,28 H 6,55 N 4,33% Gef. C 74,30 H 6,50 N 4,50%

Ms.: 323 (M^+), 308 ($M^+ - CH_3$), 173 (PMI), 135



Das praktisch gleiche Resultat wird erhalten, wenn man den oben beschriebenen Ansatz in 50 ml Benzol löst, 6 Std. bei 50° rührt, i.RV. eindampft, den Rückstand in Aceton aufnimmt und wie oben angegeben aufarbeitet. Die Arbeitsweise in Lösung ist besonders bei höherschmelzenden Ausgangsmaterialien wie den Bis-maleinimiden von Nutzen.

4.2. *Ausbeutebestimmung durch Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC).* Die in der Tabelle 1 und den Figuren 1 und 2 mitgeteilten Ausbeuten wurden grösstenteils durch HPLC. bestimmt. Die

Proben der Reaktionsgemische (~ 500 µg/ml) wurden im Laufmittelgemisch bestehend aus Hexan (*Merck*, Uvasol), Methylenchlorid *p.A.* und Äthanol *p.A.* im Volumenverhältnis 910:90:1,5 gelöst. Die chromatographische Trennung erfolgte mittels eines Hochdruckflüssigchromatographen *Perkin-Elmer* LC 601 bei einem Druck von 100 kg/cm² und einem Durchfluss von 1,5 ml min⁻¹ in einer Stahlsäule (1=200 mm, i.d.=3 mm) gefüllt mit Kieselgel LiChrosorb SI 60 (*Merck*, 5 µm). Der Detektor ist ein Spektralphotometer *Perkin-Elmer* LC 55. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten durch Extinktionsmessungen bei 230 nm gegen eine externe Eichkurve des gereinigten Adduktes 3 bzw. der Ausgangsprodukte. Die relativen Retentionszeiten betragen: 0,67 (*N*-Phenylmaleinimid), 1,46 (4-*t*-Butylphenol), 1 (Addukt 3).

4.3. Die thermogravimetrischen Analysen wurden in einer TA-1-Apparatur von *Mettler* ausgeführt. 50 mg Proben wurden jeweils im Platintiegel in einem trockenen Luftstrom von 6 l/Std. mit einer Geschwindigkeit von 4°/min. aufgeheizt.

4.4. Gel-Permeationschromatographie. Kolonnen: Zwei in Serie geschaltete Glaskolonnen von 100 cm Länge und 0,9 cm Durchmesser; Gel: BIO BEADS S-X2 der Fa. BIO-RAD Laboratories, Richmond, Calif.; Fliessmittel: THF; Druck 1,5 kg/cm²; Fliessgeschwindigkeit 0,5 ml/min. Syphon mit Zählwerk: 1 ml. Anzeigeeinstrument: Differentialrefraktometer R-403 der Fa. *Waters Associates Inc.*, Milford, Mass.

Wir danken Herrn Dr. *H.P. Sauter* für die Aufnahme und Interpretation der Kernresonanzspektren, Herrn *J.P. Hermsdorf* für die gelchromatographischen und Herrn *F. Gutkunst* für die thermogravimetrischen Untersuchungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M.K. Hargreaves, J.G. Pritchard & H.R. Dave*, Chem. Rev. 70, No. 4.451 (1970).
- [2] *T.V. Sheremeteva, G.N. Larina, M.G. Zhenevskaya & V.A. Gusinsaya*, in 'Macromolecular Chemistry', Prague 1965, (*J. Polym. Sci. C, 16*), *O. Wichterle & B. Sedlacek*, Eds., Interscience, New York 1967, p. 1631.
- [3] *J. Loevenich & H. Gerber*, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 1707 (1930).
- [4] *J. Loevenich, J. Koch & U. Pucknat*, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 636 (1930).
- [5] *R.L. Heath & J.D. Rose*, J. chem. Soc. 1947, 1486.
- [6] *V.E. Steward & C.B. Polland*, J. Amer. chem. Soc. 58, 1980 (1936).
- [7] *V.E. Steward & C.B. Polland*, J. Amer. chem. Soc. 59, 2702 (1937).
- [8] *N.H. Cromwell & J.S. Burch*, J. Amer. chem. Soc. 66, 872 (1944).
- [9] *N.H. Cromwell*, Chem. Rev. 38, 83 (1946).
- [10] *D.H. Marrian*, J. chem. Soc. 1949, 1515.
- [11] *A. Mustafa, W. Asker, S. Khattab & S.M.A.D. Zayed*, J. org. Chemistry 26, 787 (1961).
- [12] *P.G. Smyth, A. Nagamatsu & J.S. Fruton*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4600 (1960).
- [13] *S. Simon & W. Konigsberg*, Proc. Nat. Acad. Sci. (US), 56, 749 (1966).
- [14] *E. Friedmann, D.H. Marrian & J. Simon-Reuss*, Brit. J. Pharmacol. 4, 105 (1949).
- [15] *R.A. Finnegan & W.H. Mueller*, J. Pharma Sci. 54, No. 9, 1257 (1965).
- [16] *R.H. Snyder, R.P. Conger, K.A. Leibbrand, C.H. Stiteler & A.R. Williams*, J. org. Chemistry 26, 15 (1961).
- [17] *P. Bryce-Smith & M.A. Hems*, Tetrahedron 25, 247 (1969).
- [18] *J.V. Crivello*, J. Polym. Sci. 11, 1185 (1973).
- [19] *J.V. Crivello*, J. Polym. Sci. 14, 159 (1976).
- [20] Franz. Pat. Nr. 1.555.564 der Rhône-Poulenc vom 13.7.1967 Erf.: *M. Bargain, A. Combet & P. Grosjean*.
- [21] Belg. Pat. Nr. 823.720 der CIBA-GEIGY AG vom 20.6.1975 Erf.: *I. Forgo, Th. Haug, A. Renner, A. Schmitter & B. Schreiber*.
- [22] VSM-Norm 77103.
- [23] VSM-Norm 77105.
- [24] ISO-Norm R75.
- [25] DIN 53482.
- [26] Belg. Pat. Nr. 853.124 der CIBA-GEIGY AG vom 20.12.1976 Erf.: *S.A.C. Zahir, A. Renner*.