

ÄTHYLMALEINIMID UND ÄTHYLIDENSUCCINIMID

W. Rüdiger und W. Klose

Institut für Biochemie der Universität des Saarlandes

(Received 2 September 1966)

Äthylmaleinimid (2a), das wir als Vergleichssubstanz bei Ab-
bauversuchen an Pyrrolfarbstoffen benötigten, sollte auf
zwei Wegen zugänglich sein: 1) durch Oxydation von 2-Methyl-
4-äthyl-pyrrol mit CrO_3 (1); 2) durch Umsetzung von Äthyl-
maleinsäureanhydrid (1) mit NH_3 (2). Die Differenz beider
Präparate im Schmelzpunkt (Fp 80 bzw. 141°) veranlaßte uns
zu einer Überprüfung der Reaktionsprodukte.

In dem nach Weg 2) erhaltenen Rohimid ließen sich dünn-
schichtchromatographisch (Kieselgel G; CCl_4 /Essigester/Cyclohexan =
50:30:10, aufsteigend) 2 Imide durch Anfärbung mit Chlor/
Benzidin nachweisen. Der R_F -Wert des rascher wandernden Imids
paßt in die Reihe der alkylsubstituierten Maleinimide, dürfte
also (2a) zugehören. Der R_F -Wert des langsamer wandernden
Hauptproduktes (2b) ordnet sich in die Reihe der alkylsubsti-
tuierten Succinimide ein.

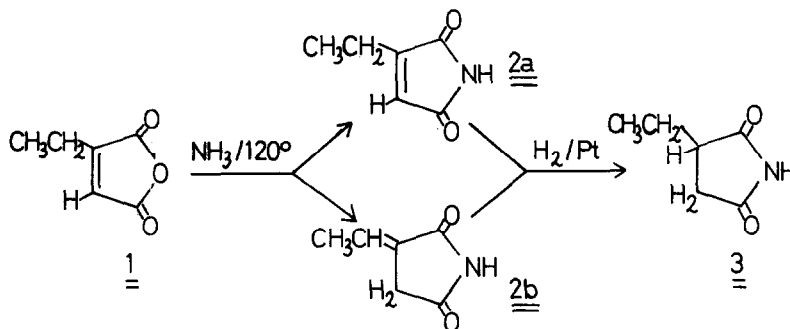
Die nach entsprechender präparativer Chromatographie des Roh-
imids an der Kieselgel-Säule isolierten und durch Vakuumsu-
blimation gereinigten Imide zeigten: (2a) Fp (aus Petroläther)
 79° (Mischprobe mit Äthylmaleinimid nach (1)); (2b) Fp (aus

Essigester/Petroläther) 148°. Dieses entspricht dem nach (2) durch Umkrist. aus Äthanol erhältlichen Präparat; das leichter lösliche (2a) bleibt in der Mutterlauge.

TABELLE 1

Substanz	R _F	Substanz	R _F
Maleinimid	0.24	Succinimid	0.06
Methylmaleinimid	0.28	Methylsuccinimid	0.10
Äthylmaleinimid (<u>2a</u>)	0.36	Äthylidensuccinimid (<u>2b</u>)	0.13
Methyläthylmaleinimid	0.41	Äthylsuccinimid (<u>3</u>)	0.15
		Methyläthylsuccinimid	0.22

Beide Produkte nehmen bei der katalytischen Hydrierung (Pt/H₂, Methanol) 1 Mol H₂ auf und liefern dabei Äthylsuccinimid (3), sind also Isomere, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden. Letztere ergibt sich aus den NMR-Signalen für das Vinyl-Proton (Spektren in Deuterio-dimethylsulfoxid, 10-proz. Lösung^{*}): (2a) = Triplett bei $\delta = 6.59$ ppm ($^4J = 2$ Hz); (2b) = Quadruplett bei $\delta = 6.73$ ppm ($^3J = 7.5$ Hz) mit Aufspaltung in Triplets ($^4J = 2.5$ Hz).



Bei dem von Anschütz (2) isolierten Produkt (2b), das in Übersichtswerken (3) als Äthylmaleinimid erwähnt wird, handelt es sich demnach um Äthylidensuccinimid, während das Präparat von Fischer, Hummel und Treibs (1) Äthylmaleinimid (2a) ist.

(*) Herrn Dr. H.-G.Hahn, Saarbrücken, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

(1) H.Fischer, G.Hummel und A.Treibs, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 185, 42 (1929).

(2) R.Anschütz, Liebigs Ann. Chem. 461, 171 (1929).

(3) J.Oldham, in S.Coffey, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2.Aufl., Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1965, S. 353.