

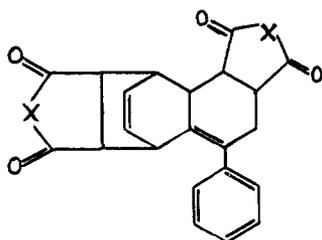
STRUKTUR DES ADDITIONSPRODUKTES VON N-n-BUTYLMALEINIMID AN STYROL

Th. Wagner-Jauregg

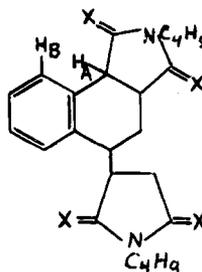
Forschungsabteilung der Siegfried AG., Zofingen, Schweiz

(Received 30 December 1966)

Die Anlagerung von 2 Mol Maleinsäureanhydrid oder N-Alkylmaleinimid an 1 Mol asymm. Diphenyläthylene erfolgt als Dien-Addition unter Beteiligung einer Doppelbindung eines aromatischen Kernes (1, 2, 3). Es entstehen dabei Addukte der Struktur I:



- I a) X = O  
I b) X = NR



- II a) X = O  
II b) X = H<sub>2</sub>

Im Rahmen einer heilmittelchemischen Untersuchung stellten wir das Additionsprodukt von 2 Mol N-n-Butylmaleinimid an 1 Mol Styrol her, wobei die beiden Komponenten unter Zusatz von 0,06 Mol Pikrinsäure als Polymerisationsinhibitor in Toluol 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt wurden. Es entstand mit maximal 14% Ausbeute ein Präparat der Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, das bei 131-132° schmolz.

Das NMR-Spektrum (4) zeigt einen völlig anderen Charakter als dasjenige der Substanz Ib (R = Butyl). Dagegen ist es vereinbar mit der oben angeführten Struktur IIa.

Es sind vier bei tiefem Feld, zwischen 2.0 und 3.2  $\tau$  absorbierende Protonen, davon eines (H<sub>B</sub>) bei 2.2  $\tau$  (Dublett von Dubletts, J<sub>1</sub> ~ 7.5 Hz, J<sub>2</sub> ~ 2.5 Hz) vorhanden. Die Absorption der übrigen 26 Protonen liegt zwischen 5.9 und 9.3  $\tau$ . Zwei n-Butylgruppen sind deutlich zu erkennen. Die anderen Signale zeigen sehr komplexe Aufspaltung und erlauben keine Zuordnung, ausgenommen ein Dublett (J = 9 Hz) bei 6.05  $\tau$ ; dieses kann in der Struktur IIa dem Proton H<sub>A</sub> zugeordnet werden.

Die angenommene Struktur IIa steht im Einklang mit einer früheren Untersuchung über die Addition von 2 Molen Maleinsäureanhydrid an 1 Mol Styrol, in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren (5). Diese liefert nur in untergeordnetem Mass ein Addukt vom Typ Ia sondern vorwiegend ein solches vom Typ IIa. Es verdankt seine Entstehung der Kombination einer Dien-Synthese mit nachfolgender indirekt substituierender Addition ("En-Synthese").

Die Reduktion von IIa mit  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem abs. Aether ergibt eine Base der Struktur IIb vom  $\text{Kp}_{0,001} = 160-165^\circ$ . Ihr Hydrochlorid zeigt am Langendorff-Herz nur eine halb so starke Coronar-erweiternde Wirkung wie einige  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktionsprodukte von Substanzen der Struktur Ib (3). Die Substanz ruft am Mäuseschwanz Leitungsanästhesie von annähernd gleicher Intensität wie Lidocain hervor; sie ist aber deutlich giftiger als dieses.

Die chemischen Versuche wurden von Herrn R. Bachmann, die pharmakologische Prüfung von Dr. R. W. Adrian und Dr. U. Jahn durchgeführt.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1) Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 3213 (1930); Ann. d. Chem. 491, 1 (1931)
- 2) F. Bergmann, J. Szmuszkowicz und Mitarb., J. Am. Chem. Soc. 69, 1773, 1777, 1779 (1949); 70, 2748 (1949). Vgl. auch H. Krauch und W. Kunz: Reaktionen der organ. Chemie (3. Auflage der "Namensreaktionen d. organ. Chemie"), S. 620, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1966
- 3) Th. Wagner-Jauregg, G. Häusler und A. Demolis, Experientia 22, 288 (1966)
- 4) Für dessen Aufnahme und Deutung danken wir Herrn Dr. H. Günther, Inst. f. Org. Chemie, Universität Köln
- 5) Mitgeteilt von K. Alder und Mitarb., Ann. d. Chem. 565, 130 (1949); 585, 97 (1954).