

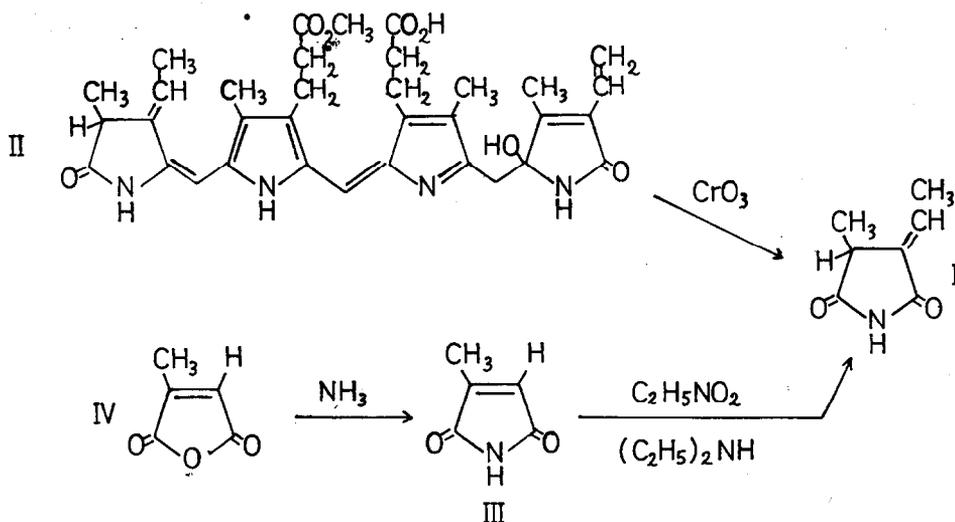
SYNTHESE VON METHYL-ÄTHYLIDEN-SUCCINIMID

W.Rüdiger und W.Klose

Institut für Biochemie der Universität des Saarlandes

(Received 4 January 1967)

Methyl-äthyliden-succinimid (I) wurde erstmals durch Chromsäureabbau von Aplysioviolin (II), einem neuartigen Gallenfarbstoff aus dem Abwehrsekret des Seehasen *Aplysia limacina*, erhalten und analytisch charakterisiert (1). Wir haben die Struktur dieses Imids nun durch Synthese gesichert.



Das als Ausgangsmaterial benötigte Citraconimid (III), das bisher aus dem Anhydrid IV über das Diamid in einer Gesamtausbeute von 5% d.Th. dargestellt worden war (2), erhielten wir mit 30-proz. Ausbeute unter folgenden Bedingungen: In die Lösung von 5 g IV in 50 ml Äthanol wird bei 80° trockenes NH₃-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Bei raschem Erhitzen (3) des Eindampfrückstandes mit freier Flamme i.Vak. destilliert III ab. Ausbeute 1.45 g vom Schmp. 108° (nach Umkrist. aus CCl₄).

Zur Überführung von III in Methyl-äthyliden-succinimid (I) werden 0.5 g III mit 1 g Nitroäthan und 0.4 g Diäthylamin 15 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Aus dem Ansatz wird I mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit CCl₄/Essigester/Cyclohexan (5:5:1) abgetrennt und durch Vakuumsublimation gereinigt. Ausbeute 0.14 g (22%); Schmp. 95.5 - 96.5°. Die Verbindung stimmt nach R_F-Wert, Schmelzpunkt, Mischprobe und IR-Spektrum mit dem aus II gewonnenen Abbauprodukt überein.

Das NMR-Spektrum^{*)} von I (10-proz.Lösung in Deuterodimethylsulfoxid) besitzt die erwarteten Signale: Vinyl-Proton = Quadruplett bei 6.78 ppm (J = 7.5 Hz) mit Aufspaltung in Dubletts (J = 2.5 Hz); Methyl-Protonen der Äthylidengruppe = Dublett bei 1.90 ppm (J = 7.5 Hz) mit Aufspaltung in Dubletts (J = 1.2 Hz); Protonen der Methylgruppe = Dublett bei 1.32 ppm (J = 7.5 Hz).- Im IR-Spektrum^{*)} von I (in KBr) fällt außer den Banden bei 3106 (NH), 1748 (5-gliedriger Lactamring) und 1692 cm⁻¹ (C=O) eine Bande bei 1650 cm⁻¹ auf, die der C=C-Bindung der Äthylidengruppe zuzuordnen ist; Äthylidensuccinimid (4) besitzt die entsprechende Bande bei 1656 cm⁻¹. Weder gesättigte Succinimide (z.B. das durch katalytische Hydrierung aus I entstehende Methyl-äthylsuccinimid) noch Maleinimide weisen eine entsprechende IR-Bande auf.

*) Den Herren Dr.H.Dürr und Dr.H.-G.Hahn, Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, danken wir für die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren.

1. W.Rüdiger, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck (1967).
2. P.M.Brown, D.B.Spiers und M.Whalley, J. chem. Soc.[London] 1957, 2882.
3. Bei langsamem Erhitzen auf 150 - 200° verharzt das Produkt fast vollständig.
4. W.Rüdiger und W.Klose, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5893.