

ÜBER EINIGE NEUE DERIVATE DES DICHLORMALEINIMIDS

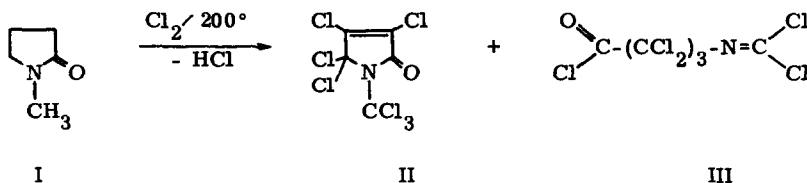
Hans-Georg Schmelzer, Eberhart Degener und Hans Holtschmidt

unter Mitarbeit von Helmut Heitzer

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

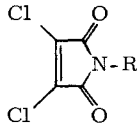
(Received 20 April 1967)

Bei der Hochtemperatur-Chlorierung von N-Methylpyrrolidon-(2) (I) wurde ein Gemisch aus N-Trichlormethyl-tetrachlorpyrrolinon-(2) (II) und 1-Chlorcarbonyl-hexachlorpropyl-3-isocyanid-dichlorid (III) erhalten (1).

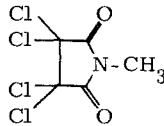


Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs haben wir die Chlorierung von I im Temperaturbereich von 20-140° untersucht. Wir erhielten gaschromatographisch sehr uneinheitliche Chlorierungsprodukte, die sich bisher durch fraktionierte Destillation und präparative Gaschromatographie nicht vollständig trennen ließen. Aus den ebenfalls sehr uneinheitlichen Alkoholysegemischen dieser Chlorierungsprodukte konnten durch fraktionierte Kristallisation mit schlecht reproduzierbarer Ausbeute folgende vier Verbindungen isoliert werden: Dichlormaleinimid (IVa),

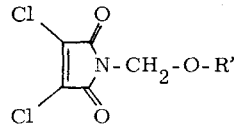
farblose Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. 180° (2), charakteristische IR-Banden <sup>x</sup> :  
 1785 cm<sup>-1</sup> (C=O, s), 1738 cm<sup>-1</sup> (C=O, ss), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C, s); N-Methyl-dichlormaleinimid (IVb), farblose Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. 86-87° (3), charakteristische IR-Banden: 1793 cm<sup>-1</sup> (C=O, s), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, ss), 1620 cm<sup>-1</sup> (C=C, s), NMR-Spektrum <sup>xx</sup> (CDCl<sub>3</sub>): 3.12 ppm (s); N-Methyl-tetrachlorsuccinimid (V), farblose Kristalle aus Waschbenzin, Schmp. 113-114°, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (250,92) ber. C 23.93 H 1.20 Cl 56.53 N 5.58 O 12.75 gef. C 23.94 H 1.44 Cl 56.45 N 5.56 O 12.64, charakteristische IR-Banden: 1820 cm<sup>-1</sup> (C=O, s), 1748 cm<sup>-1</sup> (C=O, ss), NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 3.22 ppm (s) und N-(Äthoxymethyl)-dichlormaleinimid (VIb), farblose Kristalle aus Waschbenzin, Schmp. 48-50°, Sdp.<sub>15</sub> 136°, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (224,06) ber. C 37.52 H 3.15 Cl 31.66 N 6.25 O 21.43 gef. C 37.80 H 3.43 Cl 32.0 N 6.19 O 21.45, charakteristische IR-Banden: 1786 cm<sup>-1</sup> (C=O, s), 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O, ss), 1615 cm<sup>-1</sup> (C=C, s), NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 5.00 ppm (s), 3.60 ppm (q, J = 7.0 Hz), 1.20 ppm (t, J = 7,0 Hz) mit den relativen Intensitäten 2 : 2 : 3.



IV a: R = H

b: R = CH<sub>3</sub>

V

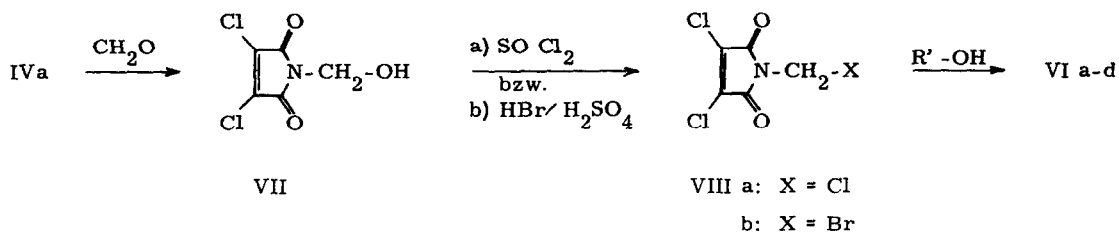
VI a: R' = CH<sub>3</sub>b: R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>c: R' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>d: R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHe: R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>f: R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>g: R' = CH<sub>3</sub>-CO

<sup>x</sup> Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer (Modell 521) von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 300 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

<sup>xx</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden von 10-proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard bei ungefähr 40°C mit einem Varian 60 A Kernresonanzspektrometer gemessen.

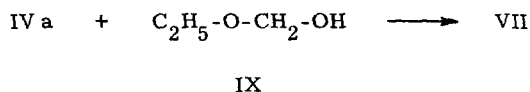
N-Methyl-tetrachlorsuccinimid (V) und N-(Äthoxymethyl)-dichlormaleinimid (VIb) waren bisher noch nicht literaturbekannt. Die Konstitution von V ergibt sich aus den Analysenwerten und den spektroskopischen Daten. In den NMR-Spektren von IVb und V ist für die Protonen der Methylgruppen erwartungsgemäß jeweils nur ein Signal als Singulett vorhanden. Die Lage dieser Signale ist nicht wesentlich verschieden. Im IR-Spektrum von V fehlt jedoch die Bande für die C=C-Doppelbindung, die in den Spektren der Dichlormaleinimiderivate IVa, IVb und VIb bei  $1610-1620\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Ferner sind die beiden Carbonylbanden für das cyclische Imid V, in welchem die Carbonylgruppen nicht in Konjugation zu einer Doppelbindung stehen, gegenüber den Carbonylfrequenzen der konjugierten cyclischen Imide IVa, IVb und VIb jeweils um ungefähr  $30\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben.

N-(Äthoxymethyl)-dichlormaleinimid (VIb) wurde zum Konstitutionsbeweis auf zwei Synthesewegen dargestellt, welche sich zur Herstellung von N-(Alkoxyethyl)-dichlormaleinimiden allgemein anwenden ließen. Bei der Umsetzung von IVa mit wäßriger Formaldehydlösung wurde überraschend glatt in praktisch quantitativer Ausbeute N-(Hydroxymethyl)-dichlormaleinimid (VII) erhalten; farblose Kristalle aus Wasser, Schmp.  $99-100^\circ$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_3$  (196.00) ber. C 30.64 H 1.54 Cl 36.18 N 7.15 O 24.49 gef. C 30.43 H 2.24 Cl 35.8 N 7.12 O 24.57. Eine direkte Verätherung von VII zu VIb mit Äthanol und katalytischen Mengen Salzsäure gelang nicht. VII wurde als Rohprodukt mit einem Überschuß an Thionylchlorid zum N-(Chlormethyl)-dichlormaleinimid (VIIIa) umgesetzt; Ausbeute 70 % der Theorie, Sdp.  $15-130-140^\circ$ , farblose Kristalle aus Waschbenzin, Schmp.  $112^\circ$ ,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2$  (214.45) ber. C 28.00 H 0.94 Cl 49.59 N 6.55 O 14.92 gef. C 28.61 H 1.22 Cl 49.30 N 6.64 O 15.06. N-(Brommethyl)-dichlormaleinimid (VIIIb) wurde durch Umsetzung von VII mit einem 3 : 1-Gemisch aus konz. Bromwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure in 90-proz. Ausbeute erhalten; farblose Kristalle aus Waschbenzin, Schmp.  $118^\circ$ ,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{BrCl}_2\text{NO}_2$  (258.91) ber. C 23.20 H 0.78 Br 30.87 Cl 27.39 N 5.41 O 12.36 gef. C 23.60 H 1.14 Br 29.55 Cl 25.70 N 5.61 O 12.79. VIIIa und VIIIb ergaben beim Erhitzen mit überschüssigem Äthanol unter Rückfluß in 95-proz. Ausbeute VI b. Die Verbindung war mit dem aus den Alkoholysgemischen der Chlorierungsprodukte von I erhaltenen N-(Äthoxymethyl)-dichlormaleinimid identisch.

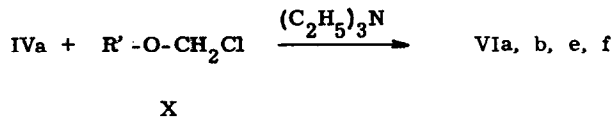


Die Bromverbindung VIII b reagierte mit Äthanol erwartungsgemäß rascher als die Chlorverbindung. Auch beim längeren Erhitzen in Äthanol blieb unter den sauren Reaktionsbedingungen der Maleinimidring weitgehend intakt und wurden die Chloratome am Ring nicht in größerem Ausmaße substituiert. Durch Umsetzung von VIII a und VIII b mit Methanol, n-Propanol und Isopropanol wurden nach dem gleichen Verfahren in ebenfalls praktisch quantitativer Ausbeute N-(Methoxymethyl)-dichlormaleinimid (VI a) (farblose Kristalle aus Waschbenzin, Schmp. 57-59°), N-(n-Propoxymethyl)-dichlormaleinimid (VI c) (farbloses Öl, Sdp.<sub>0,2</sub> 102-103°) und N-(Isopropoxymethyl)-dichlormaleinimid (VI d) (farbloses Öl, Sdp.<sub>0,15</sub> 94-95°) erhalten.

Die direkte Reaktion von Dichlormaleinimid (IV a) mit Formaldehyd und den Alkoholen bzw. den entsprechenden Halbacetalen oder Acetalen, wie z. B. dem Halbacetal aus Formaldehyd und Äthanol (IX), führte nicht zu den N-(Alkoxy-methyl)-dichlormaleinimiden, sondern blieb auf der Stufe des Methylolimids VII stehen.



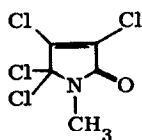
Wir erhielten jedoch die N-(Alkoxy-methyl)-dichlormaleinimide VI a und VI b sowie VI e (Sdp.<sub>0,5</sub> 110-115°) und VI f (Sdp.<sub>0,1</sub> 110°) durch Umsetzung von IV a mit den entsprechenden Chlormethylalkyläthern X in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoffakzeptor. Auch nach diesem zweiten allgemein anwendbaren Verfahren waren die Ausbeuten an N-(Alkoxy-methyl)-dichlormaleinimiden sehr gut.



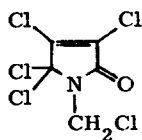
VII ergab beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Rückfluß in praktisch quantitativer Ausbeute N-(Acetoxymethyl)-dichlormaleinimid VIg; Sdp. <sub>0,1</sub> 112-115°, farblose Kristalle aus Toluol, Schmp. 78-79°, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub> (238.04) ber. C 35.31 H 2.12 Cl 29.80 N 5.89 O 26.89 gef. C 36.08 H 2.61 Cl 29.10 N 5.53 O 27.34.

Unsere Untersuchungen der Reaktionen von VIIIa und VIIIb mit Phenolen, Mercaptanen, Thiophenolen und Aminen sind noch im Gange. Hierüber werden wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

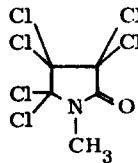
Die Bildung der Dichlormaleinimidderivate IVa, IVb und VIb bei der Alkohololyse der Chlorierungsprodukte von I läßt den Schluß zu, daß in diesen Gemischen neben II auch die Verbindungen XI und XII vorgelegen haben.



XI



XII



XIII

Chlorierungsprodukte dieses Typs konnte M. C. Seidel (4) bei der Chlorierung von N-(3,4-Dichlorphenyl)-pyrrolidon-(2) isolieren. Aus der Bildung des Tetrachlorsuccinimidderivats V folgt jedoch, daß das Chlorierungsgemisch von I auch die Verbindung XIII enthalten hat.

H. Klug (5) erhielt bei der Chlorierung von N-(2,4-Dichlorphenyl)-pyrrolidon-(2) eine analoge Verbindung, welche bei der Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure auch das entsprechende Tetrachlorsuccinimidderivat lieferte.

Wir danken Herrn Professor Dr. M. Pestemer für die Interpretation der IR- und NMR-spektren.

Literatur:

- (1) H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962).
- (2) F. L. Dunlap, J. Amer. chem. Soc., 18, 332 (1896).
- (3) G. Mazzara, Gazz. chim. ital. 34, 253 (1904)
- (4) M. C. Seidel, J. heterocyclic Chem. 3, 355 (1966).
- (5) H. Klug, Liebigs Ann. Chem. 677, 67 (1964).