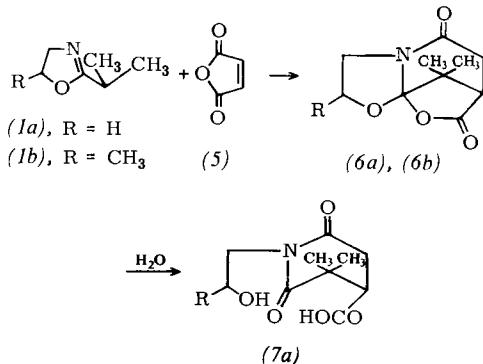


Eine neue Polyimid-Synthese

Von Rudolf Nehring und Wolfgang Seeliger^[*]

Das durch Addition von 2-Isopropyl-2-oxazolin an Maleinsäureanhydrid erhaltene 11,11-Dimethyl-2,10-dioxa-5-aza-tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undecan-6,9-dion (1)^[1] wird bereits ohne Katalysator durch kurzzeitiges Erhitzen (etwa 20 min) unter Feuchtigkeitsausschluß auf etwa 180–200 °C polymerisiert.



Ihre IR-Spektren zeigen bei 1780 cm⁻¹ für gespannte γ-Lactone und bei 1660 cm⁻¹ für sechsgliedrige Lactame Carbonyl-Absorptionsbanden. Auch Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen und NMR-Spektren entsprechen den Formeln. Bemerkenswert ist die außerordentlich leichte Hydrolyse von (6a) zu (7a), das durch energische Hydrolyse in α,α-Dimethylcarballylsäure und Aminoäthanol übergeht.

11,11-Dimethyl-2,10-dioxa-5-aza-tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undecan-6,9-dion (6a)

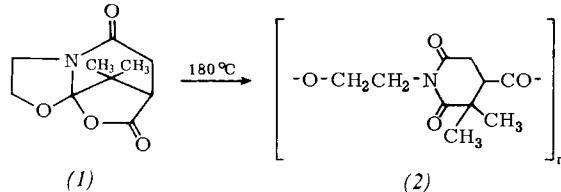
Eine Lösung von 90.4 g 2-Isopropyl-2-oxazolin (1a) (0.8 mol) in 200 g trockenem 1,2-Dichloräthan wurde unter Rühren in eine Lösung von 78.4 g (0.8 mol) Maleinsäureanhydrid (5) in 600 g trockenem 1,2-Dichloräthan unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eingetropft. Man erwärme 90 min zum Sieden, destillierte einen Teil des Lösungsmittels ab und ließ erkalten. Es kristallisierten 119 g, nach Einengen der Mutterlauge weitere 9 g (insgesamt 77%) (6a), das nach Waschen mit trockenem Äthylacetat in farblosen Kristallen (Fp = 178–191 °C, Zers.) anfiel.

(6b), Fp = 137–139 °C, wurde analog in 48-proz. Ausbeute gewonnen.

Eingegangen am 8. April 1970 [Z 193a]

[*] Dr. R. Nehring und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl

- [1] R. C. Elderfield: *Heterocyclic Compounds*. Wiley, New York 1957, Bd. 5, S. 388.
- [2] R. Nehring u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 709, 113 (1967).
- [3] S. P. Rowland, US-Pat. 2547494 (1951) und US-Pat. 2547542 (1951), Rohm & Haas Co.
- [4] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966); R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1966).



Es entsteht Poly[N-(2-hydroxyethyl)-α,α-dimethyltricarballyl-(α,γ-imid)at] (2) als hochmolekularer, transparenter Kunststoff, der in einigen Lösungsmitteln wie DMF, Dioxan, DMSO, Äthylenchlorid und Pyridin löslich ist. Die relative Lösungsviskosität betrug etwa 2.0 (1 g in 100 ml Chloroform bei 25 °C).

Im IR-Spektrum verschwindet während der Polymerisation die γ-Lacton-Carbonylbande von (1) (1780 cm⁻¹) zugunsten der bei 1720 cm⁻¹ und 1180 cm⁻¹ auftretenden Esterbanden.

Eingegangen am 8. April 1970 [Z 193b]

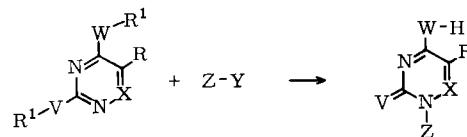
[*] Dr. R. Nehring und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl

- [1] R. Nehring u. W. Seeliger, Angew. Chem. 82, 448 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 6 (1970).

Allgemeine Synthese von Pyrimidin-nucleosiden^[**]

Von U. Niedballa und Helmut Vorbrüggen^[*]

Für die Synthese von Pyrimidin-nucleosiden^[1] hat die Hilbert-Johnson-Reaktion die größte Bedeutung^[1a]. Dabei werden 2,4-Dialkoxypyrimidine oder die viel einfacher zugänglichen 2,4-Bistrimethylsilylderivate von Uracilen, Cytosinen^[2] und ihren 2-Thioanalogen^[3] mit geschützten 1-Halogenzuk-



R ¹	V	W	R	X	Y	Z	Kat. [a]	t (Std.)	T (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	[a]D (°)
CH ₃	O	O	J	CH	OAc		1.44	4	22	67	183–184	–112.5 [c]
Si(CH ₃) ₃	O	O	C ₂ H ₅	CH	OAc		0.72	48	22	95	159–160	–96.7 [d]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc		0.72	4	22	92	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc		0.72 [k]	4	22	83	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc	2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranose	1.44 [l]	5	84	83	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	NO ₂	CH	OAc		0.72	2	22	62	140	–12.2 [d]
Si(CH ₃) ₃	O	O	CH ₃	N	OAc		0.72	24	22	77	132–133	–83.5 [f]
Si(CH ₃) ₃	S	NH	H	CH	OAc		1.44	2	22	95	194–195	–36.6 [e]
Si(CH ₃) ₃	S	O	H	N	OCH ₃	2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranose [b]	1.74	15	22	73	101–103	–44.8 [e]
Si(CH ₃) ₃	S	O	CH ₃	N	OAc		0.72	3	22	83	156–157	–42.2 [g]
Si(CH ₃) ₃	S	O	H	N	OAc	2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-glucopyranose	1.44	6	60	79	225	+ 18.5 [h]
Si(CH ₃) ₃	O	O	C ₂ H ₅	CH	Cl	2-Desoxy-3,5-di-O-p-tolyl-D-ribofuranose	0.25	2	0	57 [i]	197–198	–90 [c]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	Cl	2,3,5-Tri-O-benzyl-D-arabinofuranose	0.33	15	22	42 [j]	123–124	+ 65 [e]

[a] mmol Katalysator/mmol Zuckerkomponente. Wenn nichts anderes vermerkt, dient SnCl₄ (in 1,2-Dichloräthan) als Katalysator. [b] Gemäß NMR und GC α : β-Verbindung = 1 : 4. [c] c = 0.49 in CHCl₃. [d] c = 0.6 in CHCl₃. [e] c = 1 in CHCl₃. [f] c = 0.52 in CHCl₃. [g] c = 0.51 in CHCl₃. [h] c = 1 in Pyridin. [i] Gesamtausbeute 92.7%. [j] Gesamtausbeute 74.3%. [k] SnCl₄ (in CH₃CN) als Katalysator. [l] ZnCl₂ (in 1,2-Dichloräthan) als Katalysator.