

CIS-TRANS-ISOMERE 3-ÄTHYLIDEN-2-METHYLSUCCINIMIDE <sup>1)</sup>

Hans Brockmann jr. und Gerrit Knobloch

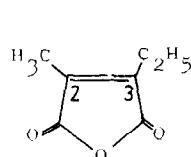
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH.  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

(Received in Germany 5 December 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

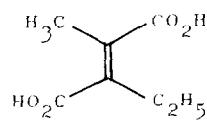
Eine Reihe von natürlich vorkommenden Gallenfarbstoffen liefert als Abbauprodukt bei der Chromsäure-Oxidation 3-Äthyliden-2-methylsuccinimid (5 oder 6)<sup>2-4</sup>), das synthetisch durch Umsetzen von Methylsuccinimid (Citraconimid) mit Nitroäthan dargestellt werden kann <sup>5)</sup>.

Wir haben die Racemate der cis-trans-isomeren 3-Äthyliden-2-methylsuccinimide (5 und 6) auf folgendem Wege erhalten: Beim Kochen von 3-Äthyl-2-methylmaleinsäure-anhydrid (1)<sup>6)</sup> mit 40-proz. Kalilauge war nach 18 Stunden in 25 % Ausbeute ein Gemisch von Säuren entstanden <sup>7)</sup>, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser 3-Äthyl-2-methylfumarsäure (2),  $F_p = 178-183^\circ\text{C}$ , und 3-Äthyliden-2-methylbernsteinsäure (3),  $F_p = 197-200^\circ\text{C}$ , isoliert werden konnten. Die Konstitution dieser Säuren ergibt sich aus ihren NMR- und Massenspektren.

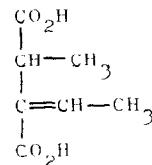
Erhitzt man das aus (1) mit Kalilauge erhaltene Säure-Gemisch 3 Stunden mit konz. wäsr. Ammoniak-Lösung und dampft die Reaktionsmischung dann unter Normaldruck ein, so lässt sich aus dem Rückstand mit Äthylacetat ein Gemisch von vier Imiden extrahieren, die im Dünnschichtchromatogramm [Kieselgel HF<sub>254</sub>; Petroläther (40-60°C)-Äthylacetat-Isopropanol (44:5:1); UV-Licht oder Chlor-Benzidin <sup>8)</sup>] als getrennte Flecke sichtbar werden.



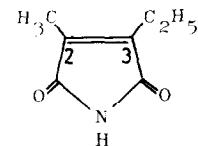
(1)



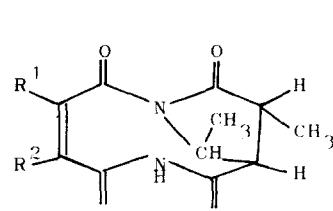
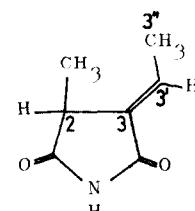
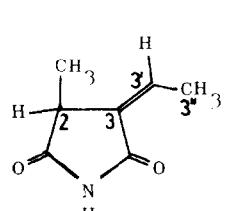
(2)



(3)



(4)



(5)

(6)

(1) R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Präparativ gelingt die Trennung der Imide (4 - 7) an einer Kieselgel-Säule (Merck, unter 0,08 mm) mit dem auch zur Dünnsschichtchromatographie benutzten Lösungsmittel-System; nacheinander wurden (4), (5), eine dimere Verbindung (7) und (6) eluiert.

(4) kristallisiert aus Petroläther ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ),  $F_p = 64,5-66^{\circ}\text{C}$ , und war mit einem authentischen Präparat identisch. Für die dimere Verbindung,  $F_p = 144^{\circ}\text{C}$ , möchten wir auf Grund der NMR- und Massenspektren Formel (7) vorschlagen.

Daß (5),  $F_p = 105^\circ\text{C}$ , und (6),  $F_p = 93-95^\circ\text{C}$ , isomere 3-Äthyliden-2-methylsuccinimide sind, geht aus ihren IR-, UV- und Massenspektren hervor, und die Konfiguration an der exocyclischen Doppelbindung läßt sich eindeutig aus den NMR-Spektren der beiden Verbindungen ableiten.

Tabelle: NMR-Spektren von (5) und (6) in  $\text{CDCl}_3$ . Chemische Verschiebung in  $\delta$  [ppm], Kopplungskonstanten in Hz.

Chemische Verschiebung	(5)	(6)
2-CH <sub>3</sub>	1.37	1.44
2-H	3.22	3.34
3'-CH <sub>3</sub>	2.26	1.91
3'-H	6.20	6.84
Kopplungskonstanten		
J <sub>2,3'</sub>	1.9 - 2.0 ( <u>cis</u> -allyl)	2.2 ( <u>trans</u> -allyl)
J <sub>2,3''</sub>	1.9 ( <u>trans</u> -homoallyl)	1.3 ( <u>cis</u> -homoallyl)

Einmal werden durch die Carbonylgruppe die zu ihr cis-ständigen Substituenten an C-3' deutlich paramagnetisch entschirmt, ihre Resonanzsignale treten also bei relativ niedrigen Feldstärken auf, zum anderen beobachtet man für Allyl- und Homoallyl-Kopplungen jeweils dann größere Kopplungskonstanten, wenn die miteinander koppelnden Protonen bezüglich der Doppelbindung trans angeordnet sind<sup>9, 10)</sup>.

Im Schmelzpunkt, R<sub>E</sub>-Wert und in der Lage der NMR-Signale stimmt (6) mit dem aus Aplysioviolin<sup>2)</sup>, Phycoerythrobilin<sup>3)</sup>, Phycocyanobilin<sup>3)</sup> und Phytochrom<sup>4)</sup> durch Abbau sowie mit dem früher<sup>5)</sup> durch Synthese erhaltenen 3-Äthyliden-2-methylsuccinimid überein. Die exocyclische Doppelbindung in den genannten Naturstoffen muß folglich wie in (6) trans-konfiguriert<sup>11)</sup> sein.

#### REFERENCES

1. Substituierte Bernsteinsäuren, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: H. Brockmann jr. und D. Müller-Enoch, Angew. Chem. 80, 562 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 543 (1968).  
==
2. W. Rüdiger, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 129 (1967).  
=====
3. W. Rüdiger und P. O'Carra, European J. Biochem. 7, 509 (1969).  
=
4. W. Rüdiger und D. L. Correl, Liebigs Ann. Chemm. 723, 208 (1969).  
====
5. W. Rüdiger und W. Klose, Tetrahedron Letters 1967, 1177.  
=====
6. W. Küster, Liebigs Ann. Chem. 345, 10 (1905).  
====
7. W. Küster, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 137, 78 (1924).  
====
8. F. Reindel und W. Hoppe, Chem. Ber. 87, 1103 (1954).  
==
9. J. H. Richards und W. F. Beach, J. org. Chemistry 26, 623 (1961).  
==
10. W. F. Beach und J. H. Richards, J. org. Chemistry 26, 3011 (1961).  
==
11. Bezeichnung nach der Sequenzregel von R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966).  
==