

## REAKCIE *cis*-3,6-ENDOMETYLÉN-1,2,3,6- -TETRAHYDROFTALIMIDU S FORMALDEHYDOM A S AMÍNMI

JOZEF DRÁBEK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

*Cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimid (*I*), ktorý prvýkrát pripravil M. S. Morgan a spolupracovníci [1], pripomína mnohými svojimi vlastnosťami ftalimid. Pôsobením formaldehydu na ftalimid vzniká N-hydroxymetylftalimid [2, 3], ktorý reaguje so sekundárnymi amínmi za vzniku príslušných N-(aminometyl)-ftalimidov [2]. Zahriatím N-hydroxymetylftalimidu s  $\text{POCl}_3$  [4] alebo s koncentrovanou HCl [5] vzniká N-chlórmetylftalimid.

*Cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimid, pripravený z *cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalanhydridu, resp. z kyseliny *cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydr ftalovej a vodného amoniaku, podobne ako ftalimid hľadko reaguje s vodným formaldehydom za vzniku N-hydroxymetyl-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu (*II*). *II* dáva s dietylamínom, piperidínom a morfolínom v dobrom výťažku príslušné N-(aminometyl)-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidy. Na rozdiel od N-hydroxymetylftalimidu nedáva však *II* s koncentrovanou HCl príslušný N-chlórmetylderivát.

Všetky uvedené N-substituované *cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidy v insekticídnych testoch na muche domácej (*Musca domestica*) zvyšovali účinnosť pyretra; ani jedna zlúčenina sa však nevyrovnala N-2-etylhexyl-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu, ktorý vykazoval index toxicity 352, zatiaľ čo vyššie uvedené zlúčeniny len 192—220.

### Experimentálna časť

#### Príprava *cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu

36,3 g (0,2 mólu) kyseliny *cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalovej (b. t. 190 °C) sa rozmiešalo s 30 ml vody a k tejto zmesi sa pridalo na 4 krát 40 ml 25 % amoniaku. Reakčná zmes sa potom na olejovom kúpeli zahrievala tak dlho, až jej teplota bola 170 °C. Po dosiahnutí tejto teploty sa ešte asi 10 minút zahrievala na 170—180 °C. Získalo sa 33,5 g surového produktu o b. t. 168—180 °C. Prekryštalovaním z 200 ml vody sa získalo 27,3 g (83,7 % výťažok) *I* s b. t. 187 °C.

#### Príprava N-hydroxymetyl-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu

32,3 g *I* a 45 g 40 % formaldehydu sa na vodnom kúpeli zahrievalo až do úplného rozpustenia imidu. K reakčnej zmesi sa pridalo 50 ml vody a ochladila sa na 15 °C. Vylúčili sa biele kryštály o b. t. 130—144 °C (32,8 g; 84,9 % výťažok na použitý imid). Niekoľkonásobným prekryštalovaním z acetónu sa získali biele kryštály s b. t. 143—145 °C.

*Analýza*Pre  $C_{10}H_{11}O_3N$  ( $M = 193,2$ )

vypočítané	C = 62,16 %	H = 5,74 %	N = 7,25 %
nájdené	C = 62,30 %	H = 5,40 %	N = 7,50 %

*Príprava N-(morfolinometyl)-cis-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu*

9,6 g *II* sa rozpustilo v zmesi 30 ml  $H_2O$  a 20 ml  $C_2H_5OH$ . Do tohto roztoku sa pridalo 4,4 g morfolínu a reakčná zmes sa 30 minút zahrieva na vodnom kúpeli. Ochladením a zriedením zmesi 50 ml vody sa vylúčili biele kryštály (10,1 g; 77 % výťažok), ktoré po preškrýštalovaní z acetónu mali b. t. 134—136 °C.

*Analýza*Pre  $C_{14}H_{18}O_3N_2$  ( $M = 262,3$ )

vypočítané	C = 64,09 %	H = 6,90 %	N = 10,69 %
nájdené	C = 66,40 %	H = 6,71 %	N = 10,85 %

*Príprava N-(piperidinometyl)-cis-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu*

9,6 g *II* sa rozpustilo v zmesi 30 ml etanolu a 20 ml vody. Do tohto roztoku sa pridalo 4,25 g piperidínu a reakčná zmes sa asi 30 minút zahrieva na vodnom kúpeli. Z reakčnej zmesi sa vo vákuu vydestilovala voda a etanol. V destilačnej banke zostalo 13,5 g surového produktu. Prekryštalovaním z petroleteru sa získalo 10,6 g (82 % výťažok) bezfarebných kryštálov s b. t. 73—75 °C.

*Analýza*Pre  $C_{15}H_{20}O_2N_2$  ( $M = 260,3$ )

vypočítané	C = 69,18 %	H = 7,74 %	N = 10,76 %
nájdené	C = 69,40 %	H = 7,37 %	N = 10,40 %

*Príprava N-(dietylaminometyl)-cis-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu*

9,6 g *II* sa rozpustilo v zmesi 60 ml  $H_2O$  a 20 ml  $C_2H_5OH$ . Do tohto roztoku sa pridalo 3,7 g dietylaminu. Reakčná zmes sa 20 minút zahrieva na vodnom kúpeli, ochladila sa a zriedila 100 ml vody. Vylúčený olej sa oddelil a vodná vrstva sa pretrepala 30 ml éteru. Éterová vrstva sa pridala do oleja, éterový roztok sa vysušil a éter sa oddestiloval. Získalo sa 6,0 g produktu v podobe bezfarebnej kvapaliny.

*Analýza*Pre  $Cl_4H_{20}O_2N_2$ 

vypočítané	C = 67,71 %	H = 8,12 %	N = 11,27 %
nájdené	C = 68,72 %	H = 7,98 %	N = 11,90 %

Pri pokuse o destiláciu vo vákuu (1 mm Hg) sa produkt rozložil. Tak isto pri pokuse o prípravu kryštalického hydrochloridu pomocou koncentrovanej kyseliny soľnej sa získal späť *II*.

## Súhrn

*Cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimid (*I*) reaguje s formaldehydom za vzniku *N*-hydroxymetyl-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimidu. Pôsobením dietylaminu, piperidínu a morfolínu na (*I*) vzniká dietylamino-, piperidino-, resp. morfolinometyl-*cis*-3,6-endometylén-1,2,3,6-tetrahydroftalimid.

РЕАКЦИИ *цис*-3,6-ЭНДОМЕТИЛЕН-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОФТАЛИМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АМИНМИ

ИОСИФ ДРАБЕК

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

## Выводы

*Цис*-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталимид (*I*) реагирует с формальдегидом при чем получается *N*-гидроксиметил-*цис*-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталимид. Действием диэтиламина, пиперидина и морфолина на (*I*) получается диэтил-амино-, пиперидино-, или же морфолино-метил-*цис*-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталимид.

Поступило в редакцию 4. 9. 1956 г.

REAKTION VON *cis*-3,6-ENDOMETHYLEN-1,2,3,6-TETRAHYDROPH TALIMID MIT FORMALDEHYD UND AMINEN

JOZEF DRÁBEK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

## Zusammenfassung

*Cis*-3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid (*I*) reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von *N*-Hydroxymethyl-*cis*-3,6-endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid. Durch Einwirkung von Diäthylamin, Piperidin und Morpholin auf (*I*) entsteht Diäthylamino-, piperidino-, resp. morpholino-methyl-*cis*-3,6-endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid.

In die Redaktion eingelangt den 4. 9. 1956

## LITERATÚRA

1. Morgan M. S., Tipson R. S., Lowy A., Baldwin W. E., J. Am. Chem. Soc. 66, 404—407 (1944). — 2. Sachs F., Ber. 31, 3230, 3232 (1899). — 3. Pucher G., Johnson T., J. Am. Chem. Soc. 44, 820 (1922). — 4. Sachs F., Ber. 31, 1232 (1899). — 5. Gabriel S., Ber. 41, 242 (1909).

Došlo do redakcie 4. 9. 1956