

HORST WEITKAMP und FRIEDHELM KORTE

Kernresonanzuntersuchungen an Piperidinen

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegreis

(Eingegangen am 24. Mai 1962)

Es werden die protonenmagnetischen Resonanzspektren von 28 Piperidin-Derivaten diskutiert. Die Bandenlage des NH-Protons sowie der α -, β - und γ -Protonen wird angegeben. Für Piperidin wird die Konzentrationsabhängigkeit der Bandenlagen untersucht.

Das Schierlingsalkaloid γ -Conicein wurde bisher als Δ^2 -Tetrahydropyridin beschrieben¹⁾. Eine neue Synthese dieser Substanz durch K. H. BÜCHEL und F. KORTE²⁾ veranlaßte uns, die Lage der Doppelbindung durch Kernresonanzmessungen zu überprüfen. Aufgrund folgender Befunde muß γ -Conicein als Δ^1 -Tetrahydropyridin formuliert werden. Im Protonenresonanzspektrum wird kein Signal eines olefinischen Protons gefunden. Die α -Protonen absorbieren bei kleineren τ -Werten als im Piperidin. Es werden zwei Maxima bei 5.97 und 6.55 τ gefunden, was gut übereinstimmt mit kürzlich veröffentlichten Messungen von R. BONNET und D. E. MCGREER³⁾ an Δ^1 -Pyrrolinen, die z. B. für die α -Protonen in 2-Methyl- Δ^1 -pyrrolin eine Bandenlage von 6.7 τ angeben^{*)}.

Zur Interpretation des Coniceinspektrums war es notwendig, die Bandenlage der NH-Gruppe sowie der α -, β - und γ -Protonen in Protonenresonanzspektren einer größeren Anzahl von Piperidinen zu kennen.

Da bisher nur wenige Einzelmessungen vorliegen⁴⁾, haben wir die protonenmagnetischen Resonanzspektren von 28 Piperidin-Derivaten gemessen. Infolge der großen Protonenzahl kann die Spektrenfeinstruktur nicht aufgelöst werden, doch werden drei Signalgruppen erhalten. Die Zuordnung kann für die α -, β - und γ -Protonen aufgrund des Flächenverhältnisses erfolgen, während die Signallage des NH-Protons durch Vergleich des Piperidinspektrums mit dem des Hexadeuteropiperidins eindeutig bestimmt wird (Abbild. 1).

*) s. Nachtrag b. d. Korr. S. 2900.

1) R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 302 [1895]; K. LÖFFLER und R. TSCHUNKE, ebenda **42**, 929 [1909]; F. KLAGES, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III, S. 521, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958.

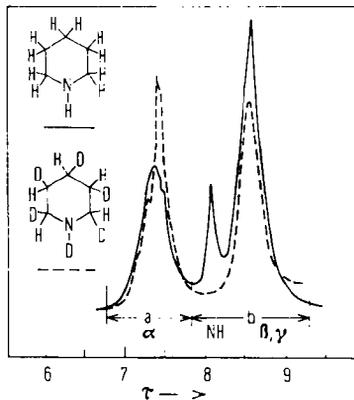
2) Chem. Ber. **95**, 2460 [1962].

3) Canad. J. Chem. **40**, 177 [1962].

4) H. S. GUTOWSKY, R. L. RUTLEDGE, M. TAMRES und S. SEARLES, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4242 [1954]; N. MÜLLER, P. C. LAUTERBUR und G. F. SVATOS, ebenda **79**, 1807 [1957]; A. F. E. SIMS und P. W. G. SMITH, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 282; R. F. HUTTON und F. H. WESTHEIMER, Tetrahedron [London] **3**, 73 [1958].

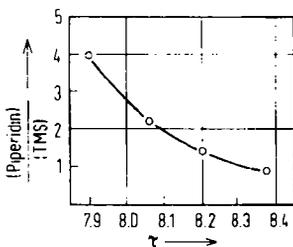
Die Lage des NH-Signals ist konzentrationsabhängig (Abbild. 2), was als Folge intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen verstanden werden kann. Mit zu-

Abbild. 1
Das Protonenresonanzspektrum von Piperidin und Hexadeuteropiperidin (70% Piperidin und 30% TMS)*). Das Flächenverhältnis a : b ist für Piperidin 4 : 7 und für Hexadeuteropiperidin 4 : 6



*) Tetramethylmonosilan.

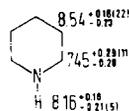
nehmender Verdünnung verschiebt sich das NH-Signal zu höheren τ-Werten, bis es schließlich mit dem Signal der β- und γ-Protonen zusammenfällt. Für die Signallage der α-, β- und γ-Protonen wird keine Konzentrationsabhängigkeit gefunden.



Abbild. 2
Konzentrationsabhängigkeit der NH-Signallage des Piperidins

Alkyl- und Hydroxyalkylsubstituenten haben nur einen geringen Einfluß auf die Bandenlagen. Die Ergebnisse sind in Abbild. 3 schematisch dargestellt.

Abbild. 3
Signallage des NH-Protons sowie der α-, β- und γ-Protonen in alkyl- und hydroxyalkylsubstituierten Piperidinen. Die Zahlen in () geben die Anzahl der verschiedenen Verbindungen an. Die ± Werte sind die größten Abweichungen vom Mittelwert.



Elektronegative Gruppen am Stickstoff verschieben das Signal der α-Protonen zu kleineren τ-Werten, während die Signallagen der β- und γ-Protonen praktisch unverändert bleiben. Es werden folgende Werte gefunden:

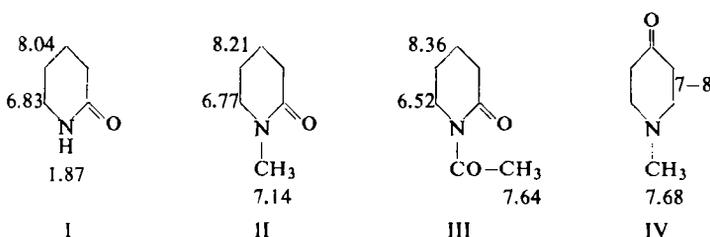
τ _{Hα}	6.64 (3) *)	6.55 (2) *)	7.02 (4) *)
Substituent am N	<chem>-C(=O)R</chem>	<chem>-C(=S)R</chem>	<chem>-P(=O)(OR)SR</chem>

*) Anzahl der Verbindungen.

Fortsetzung der Tabelle

Substanz	UV		Substanz	UV	
	λ_{\max}	$\log \epsilon$		λ_{\max}	$\log \epsilon$
	—	—		192 228	3.61 3.46
	—	—		190 303	3.55 2.28
	191 260 266.5	4.76 2.56 2.41		203	3.81
	189.5 312	3.81 1.32		204	3.86
	190.5	3.82		216	4.00
	190 300 311.5	3.87 1.49 1.51		200 421	3.22 0.92

Neben einer größeren Anzahl alkylsubstituierter Piperidine wurden auch einige Oxopiperidine untersucht. Für diese wurden folgende Bandenlagen gefunden:



Für die Verbindungen I, II und III wurde keine Spektrenfeinstruktur erhalten. Das Spektrum der Verbindung IV entspricht einem A_2B_2 -System. Jedoch reicht auch hier die Aufspaltung für eine Berechnung des Spektrums nicht aus.

Die untersuchten Verbindungen sind in der Tab. zusammengestellt. Die Zahlen neben den Formeln geben die Lage der Absorptionsmaxima der Kernresonanzspektren an. Ferner werden die UV-Absorptionsmaxima mit den dazugehörigen Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten angegeben.

Aufnahme der Spektren

Die Kernresonanzspektren wurden in CCl_4 gemessen unter Zugabe von Tetramethylmonosilan als innerem Standard. Als Gerät wurde der KIS-25 von Trüb und Täuber, Zürich, bei einer Frequenz von 25 MHz benutzt. Als Maßstab wurde die von G. V. D. TIERS⁵⁾ eingeführte τ -Skala verwendet.

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-14-Spektrometer in Verbindung mit einem 5 dekadischen Log-log-Schreiber von Applied Physics registriert. Die Schichttiefe betrug 1 cm, die Konzentration wurde über 4 Dekaden variiert.

Substanzen

Die Reinheit der Substanzen betrug wenigstens 97%, lediglich das Hexadeuteropiperidin enthielt als Verunreinigung noch ca. 10% Pyridin.

⁵⁾ J. physic. Chem. **62**, 1151 [1958].

Nachtrag b. d. Korr. (eingegangen am 29. 11. 62): Bei der Drucklegung der Arbeit wurden wir auf folgende Literatur aufmerksam: H. C. BEYERMAN, M. VAN LEEUWEN, J. SMIDT und A. VAN VEEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 513 [1961], „ γ -Coniceine of *Conium Maculatum* L., A Revision of the Generally Accepted Structure“, worin für γ -Conicein die gleiche Struktur vorgeschlagen wird.