

Über eine neue Bildungsweise des 1,2-Dimethyl-3-phenyl-äthylenimins

Von

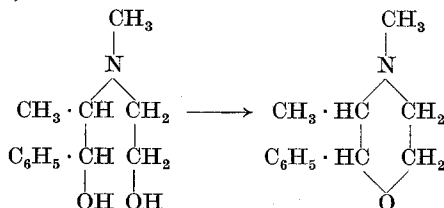
R. Haberl

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. November 1958)

Das bei der Darstellung von (+)-2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin durch Wasserabspaltung aus (—)-N-β-Hydroxy-äthyl-ephedrin mittels konz. H₂SO₄ entstehende Nebenprodukt wurde als (—)-1,2-Dimethyl-3-phenyl-äthylenimin (**I**) identifiziert. Sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Umsetzung mit HCl reagiert **I** unter Ringspaltung zu (+)-1-Phenyl-2-methylamino-propan, bzw. (+)-Ψ-1-Phenyl-1-chlor-2-methyl-amino-propan.

Bei der Darstellung des (+)-2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholins aus dem Hydrochlorid des (—)-N-β-Hydroxyäthyl-ephedrins durch Ringschluß mit konz. H₂SO₄ nach *W. Otto*¹, der nach folgendem Reaktionsschema verläuft,



entsteht als Nebenprodukt in wechselnden, aber immer geringen Ausbeuten eine farblose Flüssigkeit mit dem Sdp.₁₂ 85° und einer spezif. Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -131,7^\circ$ (Alkohol). Aus den Werten der Mikroanalyse und der leichten Flüchtigkeit der Substanz ergibt sich die Summenformel C₁₀H₁₃N.

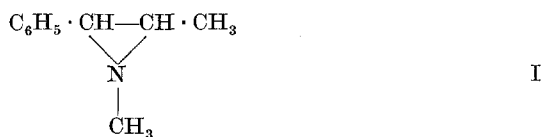
Die Hydrierung der Verbindung, die schon bei Zimmertemp. sehr

¹ *W. G. Otto*, *Angew. Chem.* **68**, 181 (1956).

schnell unter Aufnahme einer äquimolaren Wasserstoffmenge verläuft, lieferte eine optisch aktive Base, deren Hydrochlorid sich als (+)-1-Phenyl-2-methylamino-propan · HCl [(+)-Desoxyephedrin · HCl] erwies, da der Mischschmp. mit einem nach *H. Emde*² hergestellten (+)-Desoxyephedrin · HCl keine Depression zeigte und auch die spezif. Drehungen beider Präparate genügend übereinstimmten.

Beim Versetzen des Nebenproduktes in absol. Alkohol mit absol. alkohol. HCl bei Zimmertemp. bis zu schwach saurem pH entstand eine Verbindung, deren Mikroanalyse die Summenformel $C_{10}H_{15}Cl_2N$ ergab. Sie erwies sich als (+)- Ψ -1-Phenyl-1-chlor-2-methylamino-propan · HCl, das mit einem von *K. Tanaka*³ durch Chlorieren von l-Ephedrin mit PCl_3 dargestellten Präparat identisch war, wie durch Mischschmp. und Vergleich der spezif. Drehungen festgestellt wurde.

Durch obige Versuchsergebnisse ist bewiesen, daß das Nebenprodukt die Struktur eines 1,2-Dimethyl-3-phenyl-äthylenimins (I) hat.



Eine mit I isomere Struktur eines Phenylpropanderivates, das eine Doppelbindung enthält und sich daher bei Hydrierung und HCl-Anlagerung ähnlich verhalten könnte, ist auszuschließen, da diese optisch inaktiv wäre.

Verbindung I wurde meines Wissens erstmalig von *K. Tanaka*³ beschrieben, der sie durch Behandlung von (+)- Ψ -1-Phenyl-1-chlor-2-methylamino-propan mit Alkali als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₃ 72° und der spezif. Drehung $[\alpha]_D^{11} = -127^\circ$ (Alkohol) erhielt. Die von *K. Tanaka* angenommene Struktur wird durch diese Arbeit erhärtet.

Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka*, an dessen Abteilung diese Arbeit ausgeführt wurde, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Weiter danke ich der Firma Gerot-Pharmazeutika, Wien, für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1,2-Dimethyl-3-phenyl-äthylenimin (I)

Bei der Darstellung von (+)-2-Phenyl-3,4-dimethyl-morpholin nach *W. Otto*¹ fällt I als Vorlauf bei der Destillation des Ätherextraktes an. Sdp.₁₂ 85°. $[\alpha]_D^{18} = -131,7^\circ$ (Alkohol).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81,55, H 8,90, N 9,56.
Gef. C 81,59, 81,52, H 8,88, 8,99, N 9,38, 9,37.

² *H. Emde*, *Helv. chim. Acta* **12**, 365 (1929).

³ *K. Tanaka*, *J. pharm. Soc. Japan* **70**, 212 (1950).

Hydrierung von I zu (+)-1-Phenyl-2-methylamino-propan

20,0 g I wurden in 75 ml Alkohol gelöst und mit 0,3 g 10-proz. Pd/Tierkohle in einer 250 ml Schüttelente bei Zimmertemp. hydriert. Die H₂-Aufnahme findet anfangs sehr schnell statt (2 l in 30 min.) und ist nach ca. 4 Stdn. beendet. H₂-Verbrauch: 3110 ml (0°, 760 Torr). Nach Abfiltrieren des Katalysators gab die Vakuumdest. 17,9 g (+)-1-Phenyl-2-methylamino-propan, d. s. 88,8% d. Th. Sdp.₁₂ 84°.

Hydrochlorid. Schmp. 174° (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{18} = 16,6^\circ$ (Wasser).

(+)·Ψ·1-Phenyl-1-chlor-2-methylamino-propan · HCl aus I

10,0 g I wurden in wenig absol. Alkohol gelöst und bei Zimmertemp. tropfenweise mit absol. alkohol. HCl bis zu schwach saurem pH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stdn. mit Eis gekühlt und dann von den gebildeten Kristallen abgesaugt. Ausb.: 9,5 g, d. s. 76% d. Th. Schmp. 202° (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{18} = 115,2$ (Wasser).

C₁₀H₁₅Cl₂N. Ber. C 54,54, H 6,87, Cl 32,20, N 6,39.
Gef. C 54,76, 54,82, H 6,85, 6,81, Cl 32,05, 32,00, N 6,39, 6,49.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstituts durchgeführt.