

ÜBER DIE DEHYDRIERUNG PHENYLSUBSTITUIERTER CHINOLIZIDINE

F. Bohlmann und P. Strehlke

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Received 28 November 1964)

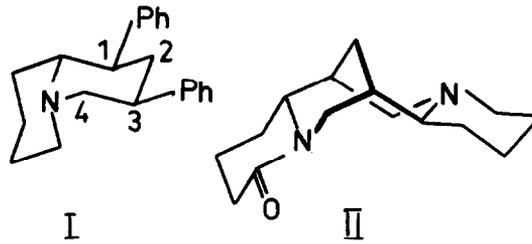
An vielen Beispielen hat sich immer wieder gezeigt, dass die Quecksilber-II-acetat-Dehydrierung von Chinolizidinen stereospezifisch unter Eliminierung des tertiären Wasserstoffs zu den Immoniumsalzen führt¹⁾. Bei kondensierten Ringsystemen mit cis-verknüpften Chinolizidinen erfolgt dagegen nur unter sehr viel drastischeren Bedingungen eine Reaktion²⁾. Bei dem in der Konformation weitgehend festgelegten 1,3-Diphenylchinolizidin I zeigt sich, dass auch hier die Dehydrierung nur sehr langsam erfolgt. Damit wird die kürzlich von M. Wiewiorowsky und Mitarb.³⁾ postulierte Annahme einer cis-Eliminierung beim Lupanin sehr unwahrscheinlich. Die relativ leicht verlaufende Dehydrierung (1^h 65°. α -Isolupanin zu 65%, Lupanin zu 59% dehydriert) hat hier offenbar ihren Grund in der Konformation des Lupanins, die nach unseren Untersuchungen mit Hilfe des Dipolmo-

¹ N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer und V. W. Gash, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 [1955]

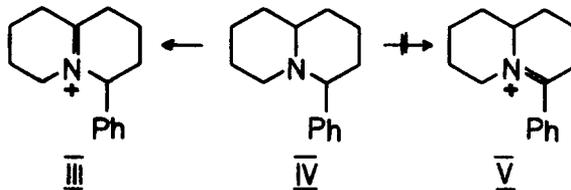
² F. Bohlmann, Chem. Ber. 92, 1798 [1959]

³ Bull. de l'acad. Polonaise 11, 5 [1963]

ments und des NMR-Spektrums weitgehend mit II wiederzugeben ist, in der die sterischen Voraussetzungen für die offenbar zu fordernde trans-Eliminierung bei der Quecksilberacetat-Dehydrierung gegeben sind.

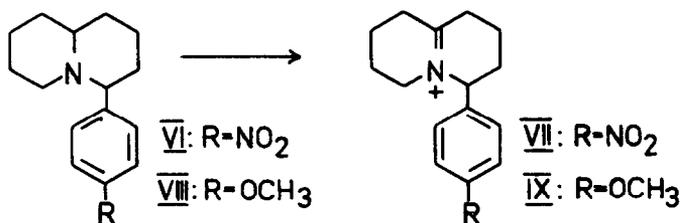


Bei 4-Phenylchinolizidinen sollte man erwarten, dass jetzt das tertiäre Proton neben dem Phenylring ebenfalls leicht dehydrierbar ist. Die Quecksilberacetat-Dehydrierung von IV ergibt jedoch nur III und keine Spur von V, das auf anderem Wege dargestellt wurde.

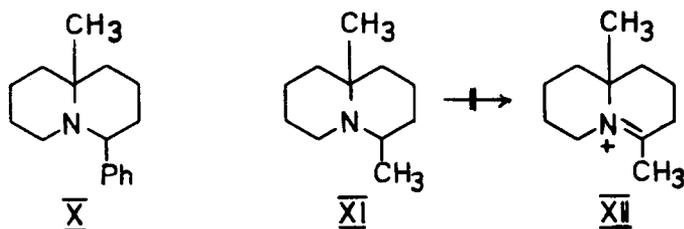


Um die notwendige Abspaltung des tertiären Wasserstoffs neben der Phenylgruppe weiter zu begünstigen, haben wir auch das p-Nitrophenylderivat dehydriert. Jedoch erhält man auch hier nur das Immoniumsalz VII [Perchlorat: Fp. 241/42°]. Schliesslich wurde untersucht, ob

ev. eine p-Methoxygruppe die Eliminierung des betreffenden Protons erleichtert. Jedoch erhält man auch aus VIII kein konjugiertes Immoniumsalz sondern wiederum nur IX [Perchlorat: Fp. 190°].



Selbst nach Blockierung der normalen Dehydrierung durch eine eingeführte Methylgruppe ist die Dehydrierung nicht zum konjugierten Immoniumsalz zu erzwingen, wie die Reaktion mit X zeigt [Perchlorat: Fp. 184/85°].



Schliesslich zeigt sich, dass auch XI nicht zum Immoniumsalz XII dehydriert wird. Diese Ergebnisse lassen sich nur dahingehend interpretieren, dass entweder die rein sterische Behinderung für das Versagen derartiger Dehydrierungen verantwortlich zu machen ist, oder dass die Konformation der 4-substituierten Chinolizidine keine idealen Sessel

enthalten, so dass der trans-ständige Wasserstoff an C₄ mit dem einsamen Elektronenpaar am N-Atom nicht koplanar angeordnet ist. Die letzte Annahme wird durch NMR-Untersuchungen an den verschiedensten Chinolizidinen wahrscheinlich gemacht⁴⁾.

⁴F. Bohlmann und D. Schumann, unveröffentlicht.