

VALENZISOMERIE BEI 1-DIMETHYLAMINO-PENTADIENEN-2,4

H.-W. Bersch u. D. Schon

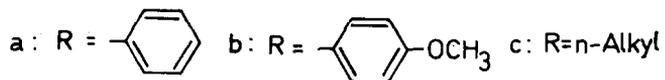
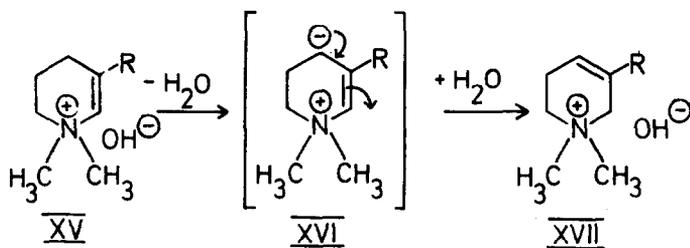
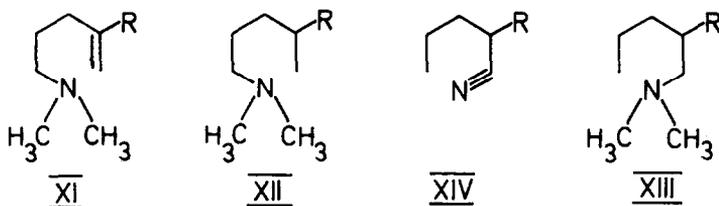
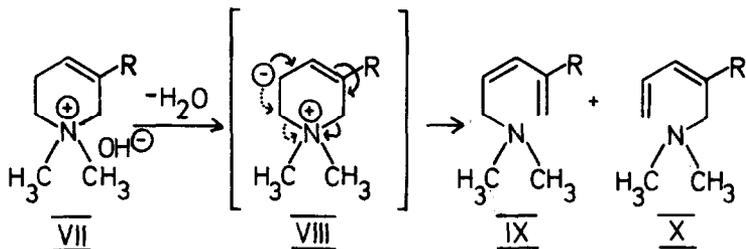
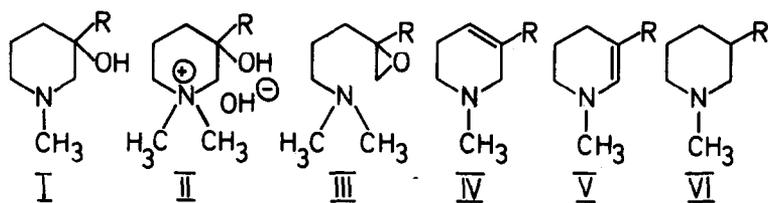
Institut für Pharmazeutische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Received 6 January 1966)

3-Alkyl- und 3-Aryl-3-hydroxy-1-methyl-piperidine (I), die aus 1-Methyl-piperidon-3 (1) durch Grignardierung erhalten wurden, ergaben nach Überführung in ihre Methoxydioxide II durch thermische Zersetzung i. Vak. neben rückgebildetem I als bevorzugtes Abbauprodukt (insbesondere bei C: R = n-Alkyl) die mit Wasser leicht zu II rückquaternisierenden 5-Dimethylamino-penten-1-oxide (III). Außerdem entstanden kleinere Mengen von Dienen, denen die Formeln IX und X zukommen. Synthesen und Strukturaufklärungen der Diene erfolgten an den Beispielen

a: R = Phenyl- b: R = 4-Methoxyphenyl-

Aus Ia ließen sich mit PBr_3 und Alkali oder durch Erhitzen mit Säuren nach chromatographischer Auftrennung an alkalischem Kieselgel IVa und Va gewinnen. IVa und Va ergaben bei katalyt. Hydrierung an Raney-Nickel in Methanol VIa. Die Zuordnung der Verbindungen zu IVa oder Va ließ sich durch größeren RF-Wert von Va, durch leichtere Methojodidbildung von IVa und durch Reduktion des Enamins Va mittels $HCOOH$ zu VIa treffen. Aus dem Methojodid



von IVa wurde durch Anionenaustausch die entsprechende quartäre Base hergestellt, die Lösung i. Vak. eingedampft und unter 100° C zersetzt. Es entstanden zwei durch präparative DC trennbare Diene (IXa und Xa), wobei IXa mengenmäßig überwog. Danach würde die Elektronenverschiebung bei VIII bevorzugt in Richtung der ausgezogenen Pfeile verlaufen und der erwartete durch gestrichelte Pfeile gekennzeichnete normale Abbau zurücktreten. IXa und Xa zeigten im UV-Spektrum Styrolcharakter, wobei das Maximum bei IXa gegenüber Xa hypsochrom verschoben war, was für gekreuzte Konjugation spricht. Für die Struktur beweisend waren die eindeutigen Synthesen der aus IXa und Xa durch katalyt. Hydrierung an Raney-Nickel in Methanol erhaltenen gesättigten Amine XIIa und XIIIa. XIIa wurde aus VIa nach Quaternisierung mit CH_3J und Überführung in die quartäre Base durch einheitlich zu XIa verlaufenden Hofmann-Abbau und katalyt. Hydrierung von XIa erhalten. XIIIa wurde aus XIVa, das aus Benzylcyanid mit NaNH_2 und n-Propylbromid (2) aufgebaut wurde, durch Reduktion mit LiAlH_4 und N-Methylierung mit HCHO/HCOOH erhalten. Die Syntheseprodukte stimmten in allen Eigenschaften mit den durch Abbau von VIIa und nachfolgende Hydrierung erhaltenen Verbindungen überein. Die Identität wurde durch Schmp. und Mischschmp. der Methojodide und ihre deckungsgleichen IR-Spektren bewiesen.

Schmp. des Methojodids von XIIa: $122 - 124^{\circ}$

Schmp. des Methojodids von XIIIa: $188 - 189^{\circ}$

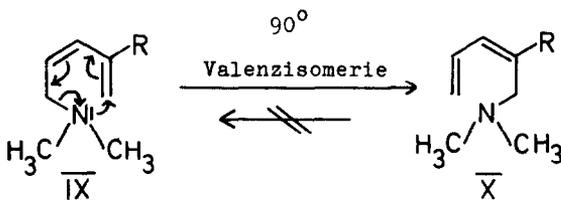
Analoge Untersuchungen wurden mit den entsprechenden Methoxyphenyl-Verbindungen durchgeführt, wobei die Beobachtungen voll bestätigt werden konnten.

Schmp. des Methojodids von XIIb: 194 - 195°

Schmp. des Methojodids von XIIIb: 229 - 230°

Überraschenderweise lieferte der Abbau des Methohydroxids von XVa die gleichen Diene IXa und Xa, wie sie aus VIIa erhalten wurden. Das gilt ebenfalls für die Methoxy-Verbindung. Dieser Befund findet seine Erklärung in der nachweisbaren Umwandlung von z. B. XVb über XVI zu XVIIb.

IXa und IXb sind instabil und gehen bei mehrstündigem Erwärmen auf 90° in Xa und Xb über. IXa und IXb lassen sich dann nicht mehr nachweisen. Diese Umwandlung beruht auf Valenzisomerie im Sinne der Formeln IX und X.



Als treibende Kraft kann die gegenüber der gekreuzten Konjugation (in IX) begünstigtere fortlaufende Konjugation in X angesehen werden.

LITERATUR

1. A.E.Prill, S.N.Mc.Elvain, J.Amer.chem.Soc. **55**, 1233 (1933).
2. Analog der Synthese des Cyclohexyl-phenyl-acetonitrils von E.M.Hancock und A.C.Cope, Org.Synth.Coll.Vol.III, 219 (1955).