

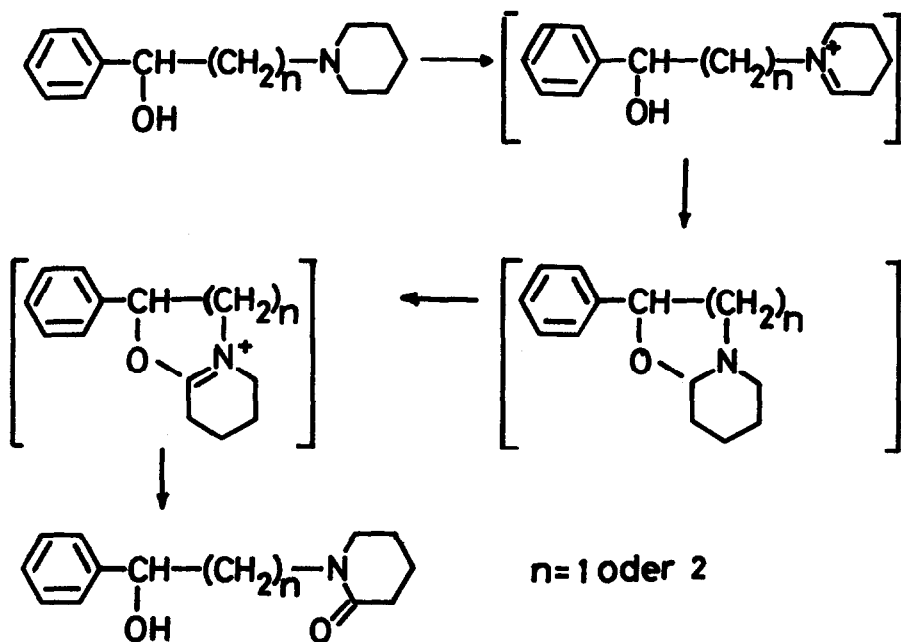
CYCLISCHE AMIDINE AUS DIAMINEN

H.Möhrle und Siegfried Mayer

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

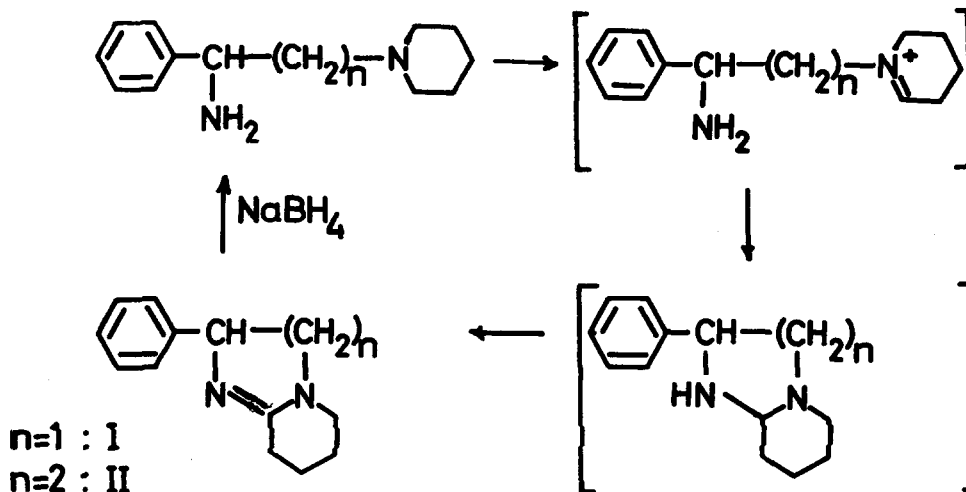
(Received in Germany 8 September 1967)

Bei der Dehydrierung von β - und γ -hydroxyalkylsubstituierten tertiären Aminen (1) mit Quecksilber (II)-acetat unter Zusatz von Dinatriumäthylendiamintetraacetat war bereits eine Nachbargruppenbeteiligung der Hydroxyfunktion beobachtet worden, die zu einer doppelten Dehydrierung und schließlich zu den entsprechenden Hydroxylactamen als Endprodukten geführt hatte, wobei für den Reaktionsverlauf folgende Stufen angenommen wurden (2) z.B.:



Aufgrund dieses postulierten Mechanismus sollten auch andere nucleophile Gruppen einen Nachbargruppeneffekt erwarten lassen.

Die Quecksilber(II)-DTA-Dehydrierung von N-aminoalkylsubstituierten Piperinderivaten führt tatsächlich bei passender räumlicher Entfernung einer primären Aminofunktion von der intermediär anzunehmenden Imoniumgruppierung zu Diaza-Bicyclen.



Es tritt also hier nach der zweifachen Dehydrierung keine Ringöffnung zu den Aminolactamen auf, wie sie in Analogie zu den Hydroxyverbindungen zu erwarten gewesen wäre. N-(δ -Aminoalkyl)-piperidine ($n=5$) geben bei der Dehydrierung nur in sehr geringem Ausmaß Amidine was aufgrund der wenig begünstigten Cyclisierung bei Ausbildung eines Siebenrings verständlich ist und mit der entsprechenden Beobachtung bei der analogen Hydroxyverbindung parallel geht. Hierbei kann das erwartete Diazabicyclo-Derivat präparativ nicht mehr isoliert, wohl aber dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden.

Die stark basischen, cyclischen Amidine^x ergeben erwartungsgemäß Monosalze. Diese oder auch die Basen können mit Natriumborhydrid wieder zu den Ausgangsdiaminen reduziert werden.

^xDie Verbindungen ergeben befriedigende Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen.

I: 3-Phenyl-1,4-diazabicyclo [4,3,0] nonen(4) als Perchlorat:

Schmp: 139,5- 141 ° (Äthanol; Kofler)

IR: Amidiniumgruppe 1640 cm^{-1} (KBr)

Ausbeute: praktisch quantitativ (bei 8 Oxyd. Äquival.)

II: 4- Phenyl-1,5-diazabicyclo [4,4,0] decen(5) als Perchlorat:

Schmp: 156- 157,5 ° (Äthanol; Kofler)

IR: Amidiniumgruppe 1662 cm^{-1} (KBr)

Ausbeute: praktisch quantitativ (bei 8 Oxyd. Äquival.)

Untersuchungen mit anderen Heterocyclen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1.) H.Möhrle, Arch. Pharmaz. 298, 612 (1965) u. frühere Mitt.
- 2.) H.Möhrle, Arch. Pharmaz. 299, 122 (1966)