

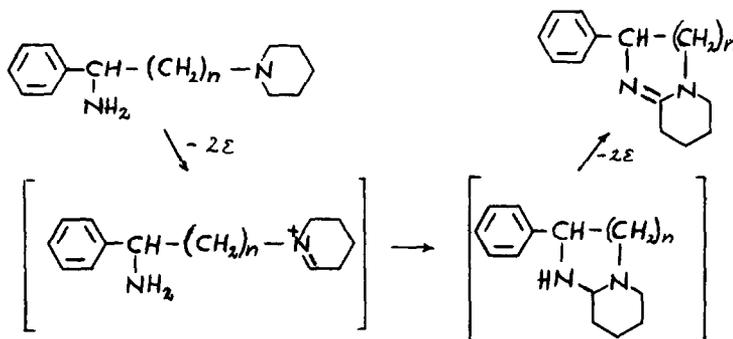
DARSTELLUNG VON AMINOLACTAMEN

H. Möhrle und Siegfried Mayer

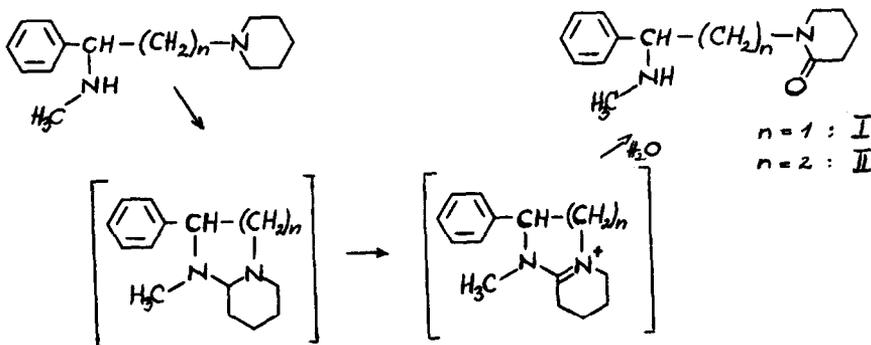
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen, Deutschland

(Received in Germany 6 November 1967)

Bei der Dehydrierung von β - und γ -aminoalkylsubstituierten tertiären Aminen mit Quecksilber(II)-acetat unter Zusatz von Dinatriumäthylendiamintetraacetat war bereits eine Nachbargruppenbeteiligung der primären Aminofunktion beobachtet worden, die zu einer doppelten Dehydrierung und schließlich zu den entsprechenden Diaza-bicyclo-en-Derivaten als Endprodukten geführt hatte, wobei für den Reaktionsverlauf folgende Stufen angenommen wurden¹⁾:



Bei einer sekundären Aminofunktion als Nachbargruppe ist kein analoges Resultat möglich.



Die Quecksilber(II)-ÄDTA-Dehydrierung führt bei sekundär/tertiären Diaminen, unter der Voraussetzung passender räumlicher Entfernung, zu Aminolactamen (s.vorstehendes Formelschema). D.h. es tritt hier offensichtlich zunächst dieselbe Reaktionsfolge wie bei primär/tertiären Diaminen ein, nämlich Dehydrierung zur Imoniumverbindung, anschließend nucleophile Substitution unter Ausbildung der Diaza-bicyclostruktur und erneute Dehydrierung. Jetzt kann aber hier wegen des Fehlens eines Wasserstoffs am Stickstoff keine Tautomerie zum Diaza-bicyclo-en-Derivat eintreten, sondern es erfolgt Hydrolyse zum Aminolactam.

Bei N-(δ -Methylamino-alkyl)-piperidinen ($n=3$) tritt bei der Dehydrierung nur in sehr geringem Ausmaß eine Aminolactambildung ein, was wegen der wenig begünstigten Cyclisierung bei Ausbildung eines Siebenrings verständlich ist und mit der analogen Diaza-bicyclo-en-Verbindung parallel geht. Das entsprechende Aminolactam kann hierbei nicht mehr isoliert, sondern nur noch dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden.

I: 1-(2'-Phenyl-2'-methylamino-äthyl)-piperidon(2)

Öl, Sdp.₁₂ 152-153°; IR: 1621 cm⁻¹(CHCl₃)

als Perchlorat: Schmp. 220-223°(Äthanol); IR: 1623 cm⁻¹(KBr)

Ausbeute: praktisch quantitativ bei 4 Oxyd.-Äquiv.

II: 1-(3'-Phenyl-3'-methylamino-propyl)-piperidon(2)

Öl, Sdp.₁ 176-180°; IR: 1620 cm⁻¹(CHCl₃)

als Pikrat: Schmp. 152-153°(Äthanol)

Ausbeute: praktisch quantitativ bei 8 Oxyd.-Äquiv.

Weitere Untersuchungen mit anderen Heterocyclen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1) H.Möhrle und Siegfried Mayer, Tetrahedron Letters im Druck