

- 11 J. G. Morgan, K. D. Berlin, N. N. Durham und R. W. Chesnut, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 61 (1971).
- 12 K. Matoba, K. Isomura, M. Nagata und T. Yamazaki, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 1359 (1972).
- 13 P. Pachaly und D. Schleyen, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **312**, 344 (1979).
- 14 P. Pachaly, St. Daskalakis und K. S. Sin, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **317**, 588 (1984).
- 15 Eine ähnliche Spaltungsreaktion wurde mit Polyphosphorsäure auch an 2-Carboxy-3-phenyl-cyclopentan-1 beobachtet, wobei sich 3-Phenyl-cyclopenten-2-on-1 bildet. (Privatmitt. von A. W. Frahm und I. Körfer (1982), vergl. auch A. W. Frahm et al., *J. Chem. Res.*, London, im Druck).
- 16 H. Budzikiewicz, F. Campernelle, K. von Cauwenbergh, K. Schulze, H. Wolf und G. Quinkert, *Tetrahedron* **24**, 6797 (1968).

[Ph 785]

---

 Arch. Pharm. (Weinheim) **317**, 632–635 (1984)

## <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung von 6-Phenyl-3,5-hexadien-2-on

Bernard Unterhalt\*, Thomas Kämpchen und Klaus Weyrich

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg, und Hittorfstr. 58/62, D-4400 Münster  
Eingegangen am 15. April 1983

---

6-Pentadeuterophenyl-3,5-hexadien-2-on (**6**) wurde dargestellt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch auf Lage und Kopplung der vier Dienon-Protonen H-1–H-4 untersucht.

### <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy of 6-Phenyl-3,5-hexadien-2-one

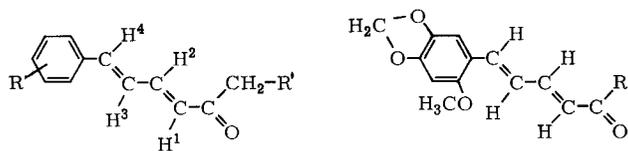
6-(Pentadeuteriophenyl)-3,5-hexadien-2-one (**6**) was synthesized and studied by <sup>1</sup>H-nmr spectroscopy. Chemical shifts and H-H coupling constants of the four dienone protons H(1)–H(4) were investigated.

---

In einer früheren Mitt.<sup>1)</sup> berichteten wir u. a. über die Darstellung von 6-Phenyl-3,5-hexadien-2-onen **1** und deren Oximen<sup>+</sup>). Wir führten an, daß die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** im Bereich der Phenyl- und Vinylprotonen ( $\delta = 6,6\text{--}7,2$  ppm) durch Überlagerung der Signale unübersichtlich sind und lediglich das  $\alpha$ -Vinylproton (H-1) bei  $\delta = 6,10$  ppm deutlich erkannt wird ( $J = 16$  Hz). Dieses Dublett verschwindet nämlich im Spektrum des aus Zimtaldehyd und Hexadeuteroacetone anstelle von Aceton gewonnenen Produkts **1** (H-1 = D; CH<sub>2</sub>-R' = CD<sub>3</sub>) bzw. bei Methylsubstitution in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylfunktion. Zu ähnlichen Aussagen kamen u. a. Kluge und Mitarb.<sup>2)</sup> an **1** (R=R'=H), Suga und Mitarb.<sup>3)</sup> an aus *Alnus pendula* isoliertem **2** – beide nahmen für H-2  $\delta = 7,2$  ppm bzw.  $\delta = 7,3$  ppm an – sowie Linke und Mitarb. an **3** und **4**<sup>4)5)</sup>.

---

<sup>+</sup>) Die Doppelbindungen besitzen (E/E)-Konfiguration.



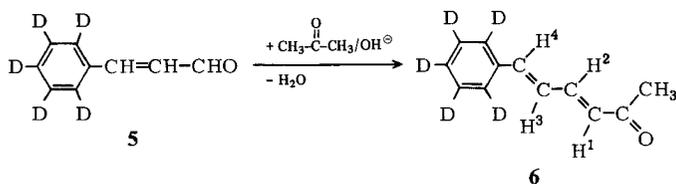
1 R = H, 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>; R' = H

2 R = H; R' = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

3 R = OCH<sub>3</sub>

4 R =

Wir überlegten nun, wie **1** zu verändern war, um eine eindeutige Aussage hinsichtlich Lage und Aufspaltung der Protonen H-2–H-4 treffen zu können. Um den Einfluß der Phenylwasserstoffe auszuschalten, erschien es sinnvoll, diese durch Deuterium zu ersetzen, also Benzaldehyd-d<sub>5</sub> mit Acetaldehyd zu Pentadeuteriozimtaldehyd (**5**) zu kondensieren und diesen mit Aceton zu 6-Pentadeuterophenyl-3,5-hexadien-2-on (**6**) umzusetzen.

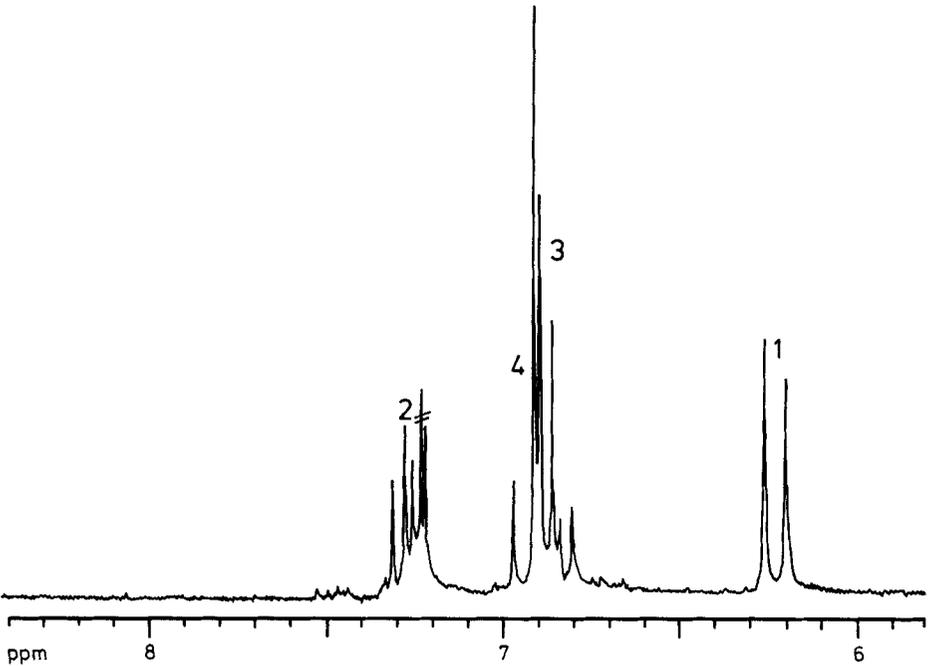
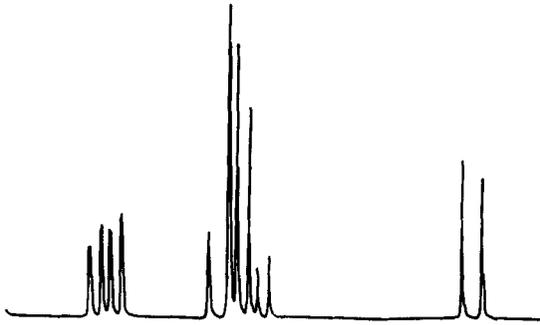
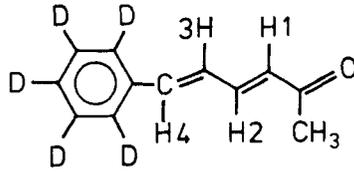


Das 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6** zeigte trotz des Austausches der Phenylprotonen im Aromatenbereich noch zwei Gruppen von Resonanzlinien – deren Auflösung gelang am besten in Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> –, die zunächst nicht zuzuordnen waren und offenbar auf Aufspaltungen höherer Ordnung beruhten. Entkopplungsexperimente offenbarten, daß die bei niedrigster Feldstärke liegende Formation ( $\delta$  gegen 7,2 ppm) dem Proton H-2 (JH-1/H-2 = 15 Hz; JH-2/H-3 = 10 Hz; JH-2/H-4 = 2,5 Hz) zugewiesen werden kann. Die Zugabe von Shift-Reagens [Eu(FOD)<sub>3</sub>-d<sub>27</sub>] zur Lösung von **6** in CDCl<sub>3</sub> schließlich trennte die Signalgruppe bei etwa  $\delta$  = 6,8 ppm (H-3 + H-4) auf und ergab die Kopplungskonstante JH-3/H-4 = 15 Hz sowie JH-2/H-3 = 10 Hz.

Die endgültige Lösung des Problems brachte ein 270 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1), das einwandfrei interpretiert werden konnte. Eine Bestätigung der gefundenen Werte lieferte sowohl für das 100 MHz- als auch für das 270 MHz-Spektrum die iterative Spinsimulation auf einem Nicolet-Rechner 1080 mit modifiziertem Programm LAOCN 3 von *Castellano* und *Bothner-By* (Abb. 1 + Tab. 1)<sup>6)</sup>.

**Tab. 1:** Werte der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten der Vinylprotonen (H-1–H-4) von **6** (s. Abb. 1)

Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Kopplungskonstante J (Hz)
H-1: 6,22	H-1/H-2: 15,5
H-2: 7,23	H-2/H-3: 9,5
H-3: 6,83	H-3/H-4: 15,0
H-4: 6,91	



Ph 786 1

**Abb. 1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und berechnetes Spektrum (oben) [Ausschnitt]

## Experimenteller Teil

Geräte: NMR-Spektrometer Varian XL100 und T 60, Bruker WH 270 (TMS int. St.) [MH Hannover]

### Pentadeuterozimtaldehyd (5)

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer vereinigt man 11,1 g Pentadeuterobenzaldehyd mit 0,33 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser, tropft unter gutem Rühren bei 15° 1,7 g frisch dest. Acetaldehyd in 4 ml Wasser, 4 ml 0,1 N-NaOH und nochmals 1,7 g Acetaldehyd in 4 ml Wasser hinzu. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Eisessig neutralisiert, mit Diethylether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>16</sub> = 126–128°, Ausb.: 5,2 g (40 % d. Th.).

### 6-Pentadeuterophenyl-3,5-hexadien-2-on (6)

Eine Lösung von 2,7 g Pentadeuterozimtaldehyd (5) in 5 ml Aceton wird in 200 ml Wasser eingetragen und mit 3 g 10proz. Natronlauge versetzt. Nach 14 h Schütteln extrahiert man mit Diethylether, trocknet, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Schmp. 64–66°, Ausb.: 2,8 g (80 % d. Th.).

## Literatur

- 1 B. Unterhalt und K. Weyrich, Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 913 (1980).
- 2 A. F. Kluge et al., J. Org. Chem. 36, 1977 (1971).
- 3 T. Suga et al., Chem. Ind. (London) 1971, 766.
- 4 S. Linke et al., Tetrahedron 34, 1979 (1978); Herrn Dr. Linke danke ich für ein 100 MHz-Spektrum von 4.
- 5 R. H. Wiley et al., J. Org. Chem. 27, 1992 (1962), finden für das in der  $\gamma$ -Position methylsubstituierte 1 H-4 bei  $\delta = 6,7$  ppm, s. auch unter 1):  $\delta = 6,80$  ppm.
- 6 S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41, 3863 (1964); s. auch H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 199ff, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

[Ph 786]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 635–639 (1984)

## Chemical Studies on Drug Metabolism, II<sup>1)</sup>

### N-Demethylation and N-Oxidation of Some Alicyclic Amines by Ruthenium Tetroxide

Roberto Perrone\*, Giuseppe Carbonara and Vincenzo Tortorella

Dipartimento Farmaco-Chimico, Università degli Studi, Via Amendola, 173, I-70126 Bari, Italy  
Eingegangen am 15. April 1983

---

Oxidation with ruthenium tetroxide of alicyclic *N*-methylamines such as pempidine (1a), 9-methyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonane (2a), and 8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane (3a), in which carbon atoms linked to nitrogen are sterically hindered, leads to the *N*-formyl and *N*-demethylated derivatives. The latter, when further oxidized, give the *N*-oxides in good yields.