# Sukzessive Ringmethylierung von α-Piperidino-oximen durch wiederholte Zwei-Stufen-Reaktion<sup>+)</sup>

Hans Möhrle\* und Michael Gehlen

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 15. April 1991

Durch Dehydrierung von  $\alpha$ -Piperidino-acetophenonoximen mit Hg(II)-ED-TA und konsekutive *Grignard*-Reaktion gelingt die stufenweise Ringmethylierung des Piperidin-Cyclus unter Konfigurationserhalt sowohl bei den *E*als auch den Z-konfigurierten Isomeren. Die Ringverknüpfung der bicyclischen Oxidationsprodukte läßt sich anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Daten ermitteln.

# Successive Ring Methylation of $\alpha$ -Piperidino-oximes by Repetitive Two-Step-Reaction

Dehydrogenation of  $\alpha$ -piperidino-acetophenonoximes with Hg(II)-edta, followed by *Grignard* reaction, succeeds in the stepwise ring methylation of the piperidine moiety, both *E*- and *Z*-isomers retaining their configurations. The kind of ring connection of the bicyclic products is determined by <sup>13</sup>C-NMRdata.



Schema 1

Kürzlich konnten wir zeigen<sup>1)</sup>, daß sich das bicyclische  $\alpha$ -Aminonitron 1 bei verschiedenen Reaktionen wie eine maskierte Iminium-Verbindung verhält. So lieferten z.B. dessen Umsetzungen mit *Grignard*-Reagenzien die 2-substituierten Piperidin-Oxime 3 und 4.

Dies legt eine zumindest intermediär existente Iminium-Oximat-Spezies 2 nahe, die konfigurationsverschieden grundsätzlich auch aus Oxadiazinen zu formulieren ist.

Deshalb sollte das Dihydrooxadiazin 6 als Modellsubstanz eingesetzt werden. Während jedoch cyclische Nitrone durch Hg(II)-EDTA-Dehydrierung aus den entspr. *E*-Oxim-Aminen leicht zu gewinnen waren, wurde unter Standardbedingungen aus dem Z-Oxim 5 mit Hg(II)-EDTA nur das zugehörige Lactam 8 erhalten<sup>2</sup>.

Das führte zu der Annahme, daß zwar intermediär das Dihydrooxadiazin 6 entsteht, nach dessen schneller Weiterdehydrierung aufgrund stereoelektronischer Bedingungen aber nur das Lactam 8 isoliert werden kann. Indessen zeigte sich nunmehr, daß durch Verkürzung der Reaktionszeit und Verminderung des Reagenzüberschusses das Oxadiazin 6 erstmals zugänglich wurde. Dabei ergab die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung überraschenderweise, daß diese Verbindung - zumindest in CDCl<sub>3</sub> nicht wie erwartet in der *trans*-verknüpften Form vorliegt, sondern ein *cis*-Derivat darstellt. Dies geht aus dem Signal für das anguläre Proton 9a-H hervor, das aufgrund der Bandenbreite nur eine equatoriale Position einnehmen kann.

Die Umsetzung von 6 mit Grignard-Reagenzien ergab auch hier eine Ringöffnung unter Substitution des Piperidinrings zu 9 und 10, die mit den unabhängig synthetisierten Verbindungen<sup>1)</sup> identisch sind. Eine partielle Umlagerung zu den E-Oxim-Isomeren erfolgt praktisch nicht, wie sich



<sup>+)</sup> Herrn Prof. Dr. Horst H.A. Linde mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

©VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1992



### Schema 3

durch HPLC mit authentischen Substanzen nachweisen läßt. Auch bei der Derivatisierung zu den entspr. Carbamidsäureestern 11 und 12 weist jeweils ein einfacher Signalsatz im NMR-Spektrum auf den Konfigurationserhalt hin.



Ähnlich wie das Oxim 3 durch Hg(II)-EDTA wieder zum angulär substituierten Nitron 15 cyclisiert wird<sup>1)</sup>, so generiert auch das Z-Isomer 9 unter gleichen Bedingungen das Oxadiazin 13.

Deshalb erhebt sich die Frage, ob durch abwechselnde Umsetzung von Amino-acetophenonoximen mit Hg(II)-ED-TA und magnesiumorganischen Reagenzien höher substituierte Oxime, Nitrone und Dihydrooxadiazine darzustellen sind.

Tatsächlich verlief der erneute Versuch einer substituierenden Ringspaltung von 13 und 15 durch Grignardierung in beiden Fällen erfolgreich mit Ausbeuten um 70%, die damit in der Größenordnung der Umsetzungen nicht methylsubstituierter Edukte liegen. Offensichtlich bedeutet also die anguläre Methylgruppe keine sterische Hinderung. Die Struktur der isomeren Amino-oxime 14 und 16 wurde durch folgende unabhängige Synthese gesichert (s. Schema 5).

Eine Trennung des *E*/Z-Isomerengemisches erfolgte durch SC und ergab die Identität mit den *Grignard*-Produkten. Die Zuordnung der Oxim-Konfiguration ließ sich <sup>13</sup>C-NMRspektroskopisch<sup>3)</sup> problemlos durchführen.

**Tab. 1:** Chemische Verschiebungen der α-Kohlenstoffe in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der synthetisierten Amino-acetophenonoxime

δ/ppm	3	9	4	10	16	14	
CDCl <sub>3</sub>	57.53	54.55	58.89	54.68	53.94	50.87	
DMSO-d6	57.32	47.42	58.45	48.53	53.36	43.47	

Die weitere Alkylierung des dimethylierten Piperidin-Z-Oxims 14 geht über folgende Stufen bis zum 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat 24 (s. Schema 6).

Die Umsetzungen verliefen einheitlich und führten in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21** erlaubt eine sichere Konformationsbestimmung dieses Dihydrooxadiazin-Derivates. Ermöglicht wird dies wieder durch das Signal des Wasserstoffatoms an der Verknüpfungsstelle des bicyclischen Systems. Es erscheint bei der <sup>1</sup>H-Kernresonanzmessung als nicht ganz aufgelöstes Triplett mit einer Kopplungskonstanten von etwa 4 Hz. Damit ist die equatoriale Stellung des angulären Protons bewiesen, was nur mit einem *cis*-verknüpften Pyrido[1,2-*e*]oxadiazin-Gerüst in Einklang zu bringen ist.



Schema 5 20



Die Darstellung des Tetramethylpiperidin-Z-Oxims 29 nimmt einen ähnlichen Weg (s. Schema 7).

Das Nitron 28 wurde wegen seiner schlechten Kristallisationseigenschaften in das ringoffene Perchlorat überführt und charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in DMSO-d<sub>6</sub> zeigt sich nach D<sub>2</sub>O-Zusatz aufgrund des Prototropiegleichgewichts ein sukzessiver Einbau von Deuterium. Nach 48 h hat ein weitgehender Austausch der fünf Protonen in  $\beta$ -Stellung über die tautomeren Enamin-Strukturen 30 und 31 stattgefunden.



Bei den angulär methylsubstituierten Bicyclen ist die Ringverknüpfung praktisch nur mit Hilfe von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu ermitteln.



Vergleicht man die shift-Werte für die Nitrone 1 und 15, so ist insbesondere im Piperidinanteil praktisch keine Hochfeldverschiebung festzustellen, weshalb keine  $\gamma$ -Effekte<sup>4)</sup> einer Methylgruppe vorliegen können. Dies ist aber nur bei einer in bezug auf den Piperidinring equatorial angeordneten Methylgruppe der Fall. Eine Bestätigung hierfür liefert das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Nitrons 26, das als Diastereomerengemisch vorliegt, was am Auftreten eines doppelten Signalsatzes manifest wird. Die Zuordnung der shift-Werte läßt erkennen, daß bei dem Diastereomer 26-trans mit axial ständiger Methylgruppe ein deutlicher  $\gamma$ -Effekt auf C-3 und C-5 erfolgt. Das Diastereomer **26**-*cis* entspricht dagegen in der räumlichen Anordnung der Methylgruppe und damit auch der Ringverknüpfung dem Nitron **15**.

Bestätigt wird die equatoriale Stellung des Methylrestes in 5-Position durch den Vergleich mit den 4-Methylchinolizidinen<sup>5,6)</sup>, wo die equatoriale Methylgruppe bei 20.8 ppm, die axiale aber bei 9.7 ppm in Resonanz tritt.

Auch beim Oxadiazin 13 ermöglicht die Gegenüberstellung von <sup>13</sup>C-NMR-Daten Aussagen zur Stereochemie.



So wird für die anguläre Methylgruppe in Porantheridin (32), die equatorial bezüglich des Piperidinrings steht, eine

Resonanzlage von 23.8 ppm bestimmt<sup>1</sup>. Das Alkaloid enthält - ähnlich wie 13 - eine N.O-Acetal-Struktur als Teil eines anellierten Oxazin-Systems, so daß die vergleichbare chemische Verschiebung des CH3-Substituenten am Brückenkopf von 13 (23.3 ppm) ebenfalls eine equatoriale Anordnung vermuten läßt. Für die hieraus resultierende cis-Verknüpfung der bicyclischen Mannichbase 13 spricht auch, daß die Resonanzlagen von C-4, C-6 und C-8 verglichen mit denen des nicht methylierten Derviates 6 keine signifikanten Verschiebungsdifferenzen aufweisen. Durch das axial ständige Sauerstoffatom in 6 werden zwar ebenfalls y-Effekte verursacht, doch liegen diese an Verbindungen des gleichen Ringsystems<sup>8)</sup> in einer Größenordnung von 2-3 ppm, so daß bei einem axialen Methylsubstituenten in 13 dennoch deutliche Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome zu erwarten wären.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### **Experimenteller** Teil

Schmp. Linström unkorr.- IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 177.-NMR: Hitachi/Perkin-Elmer R-24B; Varian FT-80A.- MS: Finnigan 3500, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemp. in Klammern.

Weitere exp. Angaben, insbesondere spektroskopische Daten, vgl.9).

#### (Z)-1-Phenyl-2-piperidino-ethanonoxim (5)

a) Aus 56.9 g (0.28 mol) 1-Phenyl-2-piperidino-ethanon und Hydroxylammoniumchlorid<sup>10)</sup>. b) analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV B) aus 0.41 g (1.9 mmol) 6 und 0.2 g (5.3 mmol) NaBH<sub>4</sub>. c) aus 4.1 g (19 mmol) 6 und 1.0 g (26 mmol) LiAlH<sub>4</sub>: Nach einstdg. Rühren wird vorsichtig mit soviel Wasser versetzt, daß die graue Farbe des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> gerade verschwindet. Anschließend saugt man ab und wäscht den Rückstand mit Ether. Die vereinigten Filtrate werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, i.Vak. zur Trockne eingeengt und umkristallisiert. Ausb. a) 18.5 g (30%), b) 0.28 g (68%), c) 2.8 g (68%). Schmp. 119-120°C (Lit.<sup>10)</sup>: 119-120°C).

# 3-Phenyl-4,6,7,8,9,9a-hexahydro-pyrido[1,2-e]-1,2,5-oxadiazin(6)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 2.18 g (10 mmol) 5; LM: 40 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 2 g (100% bezogen auf 2 Oxid.-Äquiv.). Reinigungssäule: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Akt. I; Länge 3 cm, Ø 2.2 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Farblos Kristalle aus Methanol vom Schmp. 97°C Ausb. 1.40 g (65%).- IR (KBr): 3050 w, 2940 s, 2890 w, 2860 vw, 2830 w, 1590 w, 1490 m cm<sup>-1</sup>.-MS (90°C): m/z (rel.Int./%) = 216 (20; M<sup>+</sup>), 199 (17), 103 (67), 97 (100), 84 (21), 77 (33), 42 (43).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.72-7.49 (m, 2H, ortho-H), 7.46-7.28 (m, 3H, restl. aromat. H), 4.55 (''d'', 1H, 9a-H; ''J'' = 3.7 Hz), 3.85/3.54 (d,d, 2H, 4-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 18.2 Hz), 3.20-2.80 (m, 1H, 6-H<sub>eq</sub>), 2.70-2.35 (m, 1H, 6-H<sub>ax</sub>), 2.05-1.40 (m, 6H, 7 - 9-H<sub>2</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 152.86 (C-3); 134.35 (ipso-C); 129.70 (para-C); 128.55 (meta-C); 124.92 (ortho-C); 86.37 (C-9a); 50.38 (C-4?); 49.44 (C-6?); 28.44 (C-9); 25.03 (C-7); 19.35 (C-8).- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (216.3) Ber. C 72.2 H 7.46 N 13.0 Gef. C 72.0 H 7.26 N 13.1

#### (Z)-2-(2-Methylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (9)

a) Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 6 und CH<sub>3</sub>MgI: 1.51 g (7 mmol) 6, 0.34 g (14 mmol) Mg-Späne, 1.99 g (14 mmol) CH<sub>3</sub>I. b) analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV B) aus 0.41 g (1.8 mmol) 13 und 0.20 g (5.3 mmol) NaBH<sub>4</sub>. c) aus 0.92 g (4 mmol) 13 und 0.19 g (5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> entspr. Darst. 5. Weiße Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 69°C (Lit.<sup>1)</sup>: 69°C). Ausb. a) 1.10 g (68%), b) 0.24 g (57%), c) 0.47 g (51%).

#### (Z)-1-Phenyl-2-(2-phenylpiperidino)-ethanonoxim(10)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 6 und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr: 1.51 g (7 mmol) 6, 0.34 g (14 mmol) Mg-Späne, 2.20 g (14 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br. Ausb. 1.3 g (63%). Schmp. 130°C (Lit.<sup>1)</sup>: 130°C).

# (Z)-2-(2-Methylpiperidino)-1-phenyl-O-(phenylcarbamoyl)-ethanonoxim (11)

Aus 0.40 g (1.7 mmol) 9 in 8 ml absol. Benzol mit 0.20 g (1.7 mmol) Phenylisocyanat. Weiße Kristalle aus Aceton vom Schmp. 122°C. Ausb. 0.38 g (64%).- IR (KBr): 3260 m, 3200 w, 3140 m, 3080 w, 2940 m, 2860 w, 2800 w, 1730 s, 1600 s, 1500 m, 1550 s cm<sup>-1</sup>.- MS (120°C): m/z (rel.Int./%) = 232 (0.2), 119 (24), 112 (42), 103 (100), 93 (61), 84 (29), 77 (47), 42 (28).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.41 (s, 1H, NH; aust.), 7.86 (''dd'', 2H, ortho-H (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-); <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz), 7.60-7.00 (m, 8H, restl. aromat. H), 4.01/3.79 (d,d, 2H, 2-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 14.1 Hz), 2.70 (''d'', 1H, Pip-6-H<sub>eq</sub>; ''J'' = 11.1 Hz), 2.50-1.95 (m, 2H, Pip.-2-H, -6-H<sub>ax</sub>), 1.71-1.20 (m, 6H, Pip.-3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.13 (d, 3H, CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 6.3 Hz).-C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (351.4) Ber. C 71.8 H 7.17 N 12.0 Gef. C 71.4 H 7.13 N 12.0.

# (Z)-1-Phenyl-O-(phenylcarbamoyl)-2-(2-phenylpiperidino)-ethanonoxim (12)

Aus 0.50 g (1.7 mmol) **10** in 10 ml absol. Benzol mit 0.20 g (1.7 mmol) Phenylisocyanat. Weiße Kristalle aus Ethanol vom Schmp. 128°C. Ausb. 0.37 g (53%).- IR (KBr): 3360 w, 3260 w, 3190 vw, 3140 w, 3060 m, 3020 w, 2940 s, 2860 m, 2800 w, 1730 vs, 1600 s, 1510 s, 1545 s cm<sup>-1</sup>.- MS (130°C): m/z (rel.Int./%) = 294 (0.8), 277 (0.5), 188 (1.4), 174 (43), 160 (4), 132 (6), 119 (86), 103 (60), 93 (7), 91 (100), 84 (8), 77 (29), 42 (24).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.27 (s, 1H, NH; aust.), 7.66-7.14 (m, 15 H, aromat. H), 3.73/3.47 (d,d, 2H, 2-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 13.8 Hz), 3.20-2.75 (m, 2H, Pip-2-H, -6-H<sub>eq</sub>), 2.35-2.05 (m, 1H, Pip-6-H<sub>ax</sub>), 1.80-1.20 (m, 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>).-C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (413.5) Ber. C 75.5 H 6.58 N 10.2 Gef. C 75.8 H 6.77 N 10.2.

# 9a-Methyl-3-phenyl-4,6,7,8,9,9a-hexahydro-pyrido[1,2-e]-1,2,5-oxadiazin (13)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 1.51 g (7 mmol) 9; LM: 30 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 1.3 g (100% bez. auf 2 Oxid.-Äquiv.). Reinigungssäule: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Akt. I; Länge 3 cm Ø 2.2 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Farblose Kristalle aus Ether/Diisopropylether vom Schmp. 75°C. Ausb. 0.91 g (61%).- IR (KBr): 3060 w, 2990 w, 2940 m, 2920 vw, 2840 vw, 1590 vw, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (40°C): m/z (rel.Int./%) = 230 (18; M<sup>+</sup>), 214 (10), 213 (25), 199 (12), 111 (100), 103 (67), 83 (30), 77 (67), 42 (93).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.71-7.50 (m, 2H, ortho-H), 7.45-7.30 (m, 3H, restl. aromat. H), 4.11/3.36 (d,d, 2H, 4-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 18.6 Hz), 2.80-2.55 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.20-1.30 (m, 6H, 7 - 9-H<sub>2</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  (ppm) = 151.26 (C-3); 134.71 (ipso-C); 129.56 (para-C); 128.58 (meta-C); 124.71 (ortho-C); 87.58 (C-9a); 50.51 (C-4); 46.88 (C-6); 35.86 (C-9); 25.42 (C-7); 23.32 (CH<sub>3</sub>); 19.92 (C-8).- C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (230.3) Ber. C 73.0 H 7.88 N 12.2 Gef. C 73.3 H 7.74 N 12.2.

#### (Z)-2-(2,2-Dimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (14)

a) Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 13 und CH<sub>3</sub>MgI: 1.61 g (7 mmol) 13, 0.34 g (14 mmol) Mg-Späne, 1.99 g (14 mmol) CH<sub>3</sub>I. b) s. Darstellung 16, Vorschrift b).- Weiße Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 106°C. Ausb. a) 1.22 g (71%).- IR (KBr): 3230 s, 3100 s, br (3600-2500), 3070 vw, 3030 vw, 2970 s, 2930 s, 2870 w, 2850 w, 2810 m, 1640 w, br, 1500 m  $cm^{-1}$ .- MS (90°C): m/z (rel.Int./%) = 246 (3; M<sup>+</sup>), 231 (12), 126 (100), 112 (26), 103 (62), 98 (43), 84 (13), 77 (26), 42 (43).-  $^{1}$ H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 11.50 (s, 1H, OH; aust.), 7.76-7.63 (m, 2H, ortho-H), 7.37-7.29 (m, 3H, restl. aromat. H), 3.67 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 2.33 ("s", 2H, Pip-6-H<sub>2</sub>), 1.33 (''s'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.07 (s, 6H, 2 · CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; APT): δ (ppm) = 153.31 (C-1); 136.39 (ipso-C); 128.90 (para-C); 128.39 (meta-C); 125.97 (ortho-C); 54.50 (Pip-C-2); 50.87 (C-2); 47.85 (Pip-C-6); 40.02 (Pip-C-3); 25.88 (Pip-C-5); 22.38 (CH<sub>3</sub>); 22.29 (CH<sub>3</sub>); 20.53 (Pip-C-4).-<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; APT):  $\delta$  (ppm) = 155.30 (C-1); 136.55 (ipso-C); 128.07 (para-C); 127.72 (meta-C); 126.53 (ortho-C); 53.40 (Pip-C-2); 46.79 (Pip-C-6); 43.47 (C-2); 39.99 (Pip-C-3); 25.97 (Pip-C-5); 22.10 (2 CH3); 20.51 (Pip-C-4).- C15H22N2O (246.4) Ber. C 73.1 H 9.0 N 11.4 Gef. C 73.3 H 8.80 N 11.3.

### (E)-2-(2,2-Dimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (16)

a) Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 15<sup>1)</sup> und CH<sub>3</sub>MgI: 0.92 g (4 mmol) 15, 0.19 g (8 mmol) Mg-Späne, 1.14 g (8 mmol) CH<sub>3</sub>I.- Weiße Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 98°C. Ausb. 0.72 g (73%). b) 3.93 g (17 mmol) 20 werden in 80 ml absol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gelöst, mit 1.12 g (34 mmol) freiem H2NOH versetzt und 3 h rückfließend erhitzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemp. und fällt das Oximgemisch 14/16 mit Wasser. Ausb. (Gemisch) 1.97 g (47%). Sc-Trennung von 200 mg des Gemisches: Kieselgel 0.063-0.2 mm; Länge 15 cm, Ø 2.5 cm, CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/konz. NH<sub>3</sub> (90+10+1): 14 (40 mg; 20%;  $R_f = 0.70$ ), 16 (10 mg; 5%;  $R_f = 0.61$ ).- IR (KBr): 3220 s, br (3600-2600), 3060 w, 2980 m, 2940 s, 2870 w, 2800 m, 2720 w, 1660 vw, 1580 vw, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (100°C): m/z (rel.Int./%) = 246 (0.8; M<sup>+</sup>), 231 (31), 229 (45), 126 (100), 112 (20), 103 (73), 98 (40), 84 (19), 77 (45), 42 (80).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.62 (s, 1H, OH; aust.), 7.48-7.27 (m, 5H, aromat. H), 3.28 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 2.56-2.29 (m, ?, Pip-6-H<sub>2</sub>; überlagert von DMSO), 1.33 (''s'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 0.90 (s, 6H, 2 · CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; APT):  $\delta$  (ppm) = 156.30 (C-1); 133.13 (ipso-C); 128.55 (para-C); 128.21 (ortho-C); 127.70 (meta-C); 53.94 (C-2); 53.37 (Pip-C-2); 46.92 (Pip-C-6); 40.32 (Pip-C-3); 26.42 (Pip-C-5); 22.69  $(2 \cdot CH_3)$ ; 21.10 (Pip-C-4).- <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 154.16 (C-1); 133.94 (ipso-C); 128.19 (ortho-C); 127.71 (para-C); 127.26 (meta-C); 53.36 (C-2); 52.79 (Pip-C-2); 45.99 (Pip-C-6); 39.97 (Pip-C-3); 26.04 (Pip-C-5); 22.29 (2 · CH<sub>3</sub>); 20.61 (Pip-C-4).- C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (246.4) Ber. C 73.1 H 9.00 N 11.4 Gef. C 73.4 H 8.80 N 11.4.

# 2-(2,2-Dimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanol (19)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 18<sup>9)</sup> und CH<sub>3</sub>MgI: 18.04 g (83 mmol) 18, 4.03 g (166 mmol) Mg-Späne, 23.56 g (166 mmol) CH<sub>3</sub>I. Farblose Plättchen aus Methanol vom Schmp. 58°C. Ausb. 12.4 g (64%).- IR (KBr): 3380 m, br, 3080 vw, 3060 vw, 3040 w, 2980 s, 2930 s, 2800 m, 2720 w, 1600 w, 1490 m cm<sup>-1</sup>.- MS (40°C): m/z (rel.Int./%) = 233 (0.8; M<sup>+</sup>), 218 (0.8), 203 (0.3), 126 (100), 112 (10), 98 (7), 91 (5), 84 (14), 77 (18), 42 (15).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.41-7.23 (m, 5H, aromat. H), 4.59 (dd, 1H, 1-H; ABX; "J" = 10 Hz, "J" = 4.3 Hz), 4.46 (s, 1H, OH; aust.), 2.84 ("d", 1H, Pip-6-H<sub>eq</sub>; "J" = 13.9 Hz), 2.58 (dd, 1H, 2-H<sub>A</sub>; ABX; <sup>2</sup>J<sub>A,B</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A,X</sub> = 10.3 Hz), 2.55 (m, 1H, Pip-6-H<sub>ax</sub>), 2.28 (dd, 1H, 2-H<sub>B</sub>; ABX; <sup>2</sup>J<sub>B,A</sub> = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B,X</sub> = 3.9 Hz), 1.49 ("s", 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).- C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO (233.4) Ber. C 77.2 H 9.94 N 6.0 Gef. C 77.1 H 9.82 N 6.2.

# 2.2-Dimethyl-1-(2-oxo-2-phenylethyl)-piperidinium-perchlorat (20 · HClO<sub>4</sub>)

Analog Lit.<sup>11)</sup> aus 10.04 g (43 mmol) **19** in 70 ml Eisessig und 6.50 g (65 mmol) CrO<sub>3</sub> in 50 ml Eisessig/Wasser. Nach Entfernen des LM i.Vak. wird der Rückstand mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH aufgenommen und bis zur sauren Reaktion mit Perchlorsäure versetzt. Weiße Kristalle aus Ethanol vom Schmp. 188°C. Ausb. 7.60 g (53%).- IR (KBr): 3090 m, 2950 m, 2870 m, 1690 s, 1600 m cm-<sup>1</sup>.- MS (190°C): m/z (rel.Int./%) = 231 (0.4; M<sup>+</sup> der Base), 216 (2), 201 (2), 126 (100), 105 (31), 77 (73), 42 (33).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 9.05 (s, br, 1H, <sup>+</sup>NH; aust.), 8.11 (''dd'', 2H, ortho-H; <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz), 7.75-7.40 (m, 3H, restl. aromat. H), 5.20-4.50 (m, 2H, CO-CH<sub>2</sub>-N; nach D<sub>2</sub>O-Zusatz; 4.98/4.76, d,d, 2H; AB; <sup>2</sup>J = 18.8 Hz), 3.50-2.90 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.25-1.50 (m, 6H, 3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).- C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO · HClO<sub>4</sub> (331.8) Ber. C 54.3 H 6.68 N 4.2 Gef. C 54.3 H 6.56 N 4.2.

#### 6,6-Dimethyl-3-phenyl-4,6,7,8,9,9a-hexahydro-pyrido[1,2-e]-1,2,5-oxadiazin (21)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 1.31 g (5.3 mmol) 14; LM: 30 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 1 g (94% bez. auf 2 Oxid.-Äquiv.). Reinigungssäule: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Akt. I; Länge 5 cm,  $\emptyset$  2.2 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Farblose Kristalle aus Methanol vom Schmp. 80°C. Ausb. 0.76 g (59%).- IR (KBr): 2980m, 2940 s, 2920 m, 1590 w, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (60°C): m/z (rel.Int./%) = 244 (38; M<sup>+</sup>), 229 (14), 227 (28), 125 (40), 110 (95), 103 (100), 77 (91), 42 (33).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.71-7.50 (m, 2H, ortho-H), 7.42-7.26 (m, 3H, restl. aromat. H), 4.68 (''t'', 1H, 9a-H<sub>eqi</sub>; <sup>3</sup>J = 4 Hz), 3.84 (s, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 2.05-1.25 (m, 6H, 7 - 9-H<sub>2</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).- C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (244.3) Ber. C 73.7 H 8.25 N 11.5 Gef. C 73.7 H 8.05 N 11.6.

#### (Z)-2-(2,2,6-Trimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (22)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus **21** und CH<sub>3</sub>MgI: 1.22 g (5 mmol) **21**, 0.24 g (10 mmol) Mg-Späne, 1.42 g (10 mmol) CH<sub>3</sub>I. Gelbliche Kristalle aus Diisopropylether/Pentan vom Schmp. 60°C. Ausb. 0.90 g (69%).- IR (KBr): 3600-2000 br, 3060 w, 2980 s, 2930 s, 2860 vw, 2840 w, 1590 m, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (80°C): m/z (rel.Int./%) = 260 (3; M<sup>+</sup>), 245 (10), 228 (4), 140 (92), 112 (52), 103 (100), 84 (19), 77 (34), 42 (77).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 13.15 (s, 1H, OH; aust.), 7.70-7.53 (m, 2H, ortho-H), 7.41-7.27 (m, 3H, restl. aromat. H), 3.92/3.72 (d,d, 2H, 2-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 17.2 Hz), 2.84-2.56 (m, 1H, Pip-6-H), 1.39 (''d'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.10 (s, 3H, Pip-2-CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 3H, Pip-2-CH<sub>3</sub>), 0.99 (d, 3H, Pip-6-CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 6.3 Hz).-C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (260.4) Ber. C 73.8 H 9.29 N 10.8 Gef. C 74.1 H 9.52 N 11.0.

### 6,6,9a-Trimethyl-3-phenyl-4,6,7,8,9,9a-hexahydro-pyrido[1,2-e]-1,2,5-oxadiazin (23)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 0.96 g (3.7 mmol) 22; LM: 30 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 0.66 g (89% bez. auf 2 Oxid.-Äquiv.). Reini-

gungssäule: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Akt. I; Länge 4 cm,  $\emptyset$  2.2 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Gelbliche Kristalle aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH vom Schmp. 96°C. Ausb. 0.65 g (68%).- IR (KBr): 3060 w, 2990 m, 2980 w, 2960 w, 2950 s, 1590 w, 1490 w cm<sup>-1</sup>.-MS (60°C): m/z (rel.Int./%) = 258 (13; M<sup>+</sup>), 241 (8), 225 (13), 210 (13), 156 (24), 129 (64), 124 (82), 103 (82), 77 (58), 42 (100).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.73-7.56 (m, 2H, ortho-H), 7.47-7.32 (m, 3H, restl. aromat. H), 3.92/3.76 (dd, 2H, 4-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 19.4 Hz), 2.25-1.25 (m, 6H, 7-9-H<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, 9a-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>).-C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (258.4) Ber. C 74.4 H 8.58 N 10.8 Gef. C 74.4 H 8.77 N 11.1.

# (Z)-2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (24)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus 23 und CH<sub>3</sub>MgI: 594 mg (2.3 mmol) 23, 112 mg (4.6 mmol) Mg-Späne, 653 mg (4.6 mmol) CH<sub>3</sub>I. Nach dem Entfernen des LM i.Vak. wird der Rückstand aus Methanol und anschließend aus Ether umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 141°C. Ausb. 300 mg (48%).- IR (KBr): 3060 m, 2990 m, 2970 s, 2940 s, 2910 s, 1590 m, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (140°C): m/z (rel.Int/%) = 274 (1; M<sup>+</sup>), 259 (5), 154 (43), 126 (29), 103 (100), 77 (39), 42 (64).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  (ppm) = 13.53 (s, 1H, OH; aust.), 7.68-7.60 (m, 2H, ortho-H), 7.37-7.29 (m, 3H, restl. aromat. H), 3.91 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 1.46 (''s'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 1.05 (s, 12H, 4 · CH<sub>3</sub>).- C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (274.4) Ber. C 74.4 H 9.55 N 10.21 Gef. C 74.7 H 9.60 N 10.5.

#### (E)-2-(2,6-Dimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (25)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV A) aus 6.78 g (0.04 mol) (Z)-2-Chlor-1-phenyl-ethanonoxim und 9.06 g (0.08 mol) 2,6-Dimethylpiperidin. Weiße Kristalle aus Ethanol vom Schmp. 172°C. Ausb. 6.90 g (70%).- IR (KBr): 3180 w, br (3600-2300), 3060 m, 2970 m, 2940 m, 2920 m, 2860 m, 1630 vw, br,  $1510 \text{ m cm}^{-1}$ .- MS (100°C): m/z (rel.Int./%) = 246 (0.1; M<sup>+</sup>), 231 (14), 229 (27), 212 (25), 126 (100), 112 (13), 110 (18), 103 (43), 98 (18), 77 (23), 42 (39).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.42 (''s'', 5H, aromat. H), 3.76 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 2.85-2.40 (m, 2H, Pip-2-H, -6-H), 1.75-1.15 (m, 6H, Pip-3 -5-H<sub>2</sub>), 1.08 (d, 6H,  $2 \cdot CH_3$ ; <sup>3</sup>J = 6.3 Hz).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.56 (s, 1H, OH; aust.), 7.34 ("s", 5H, aromat. H), 3.66 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 2.72-2.33 (m, Pip-2-H, -6-H, überlagert von DMSO), 1.70- 1.06 (m, 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 0.96 (d, 6H, 2 · CH<sub>3</sub>;  ${}^{3}J = 6.3$  Hz).-  ${}^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 128.75 (para-C); 128.18 (ortho-C); 127.56 (meta-C); 56.25 (Pip-C-2, -C-6); 51.63 (C-2); 34.55 (Pip-C-3, -C-5); 24.38 (Pip-C-4); 21.26 (2 · CH<sub>3</sub>). Aufgrund der geringen Konz. der Probe infolge der schlechten Löslichkeit von 25 in CDCl3 konnten für die quartären C-Atome keine Signale erhalten werden.- <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; APT):  $\delta$  (ppm) = 155.07 (C-1); 135.12 (ipso-C); 127.77 (ortho-C?); 127.71 (para-C); 127.56 (meta-C?); 54.84 (Pip-C-2, -C-6); 50.95 (C-2); 34.23 (Pip-C-3, -C-5); 23.63 (Pip-C-4); 21.02 (s · CH<sub>3</sub>).- C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (246.4) Ber. C 73.1 H 9.00 N 11.4 Gef. C 73.2 H 8.76 N 11.4.

# 5,8a-Dimethyl-2-phenyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-imidazo[1,2-a]pyridinl-oxid (26)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 1.97 g (8 mmol) **25**; LM: 40 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 1.72 g (107% bez. of 2 Oxid.-Äquiv.). Reinigungssäule: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Akt. I; Länge 3 cm, Ø 2.2 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Weiße Kristalle aus Hexan/Diisopropylether vom Schmp. 78-83°C. Ausb. 1.12 g (58%).- IR (KBr): 3060 w, 3040 w, 2970 m, 2940 s, 2910 w, 2880 w, 2780 m, 1575 m, 1495 m, 1560 s, 1225 vs, 1690 m, br cm<sup>-1</sup>.- MS (40°C): m/z (rel.Int./%) = 244 (13; M<sup>+</sup>), 227 (15), 213 (10), 158 (11), 125 (41), 110 (100), 103 (50), 77 (32), 42 (55).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): nicht interpretierbar (Diastereomerengemisch).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; APT): **26**-*cis*:  $\delta$  (ppm) = 93.60 (C-8a); 55.64 (C-5); 54.41 (C-3); 31.87 (C-6); 25.69 (8a-CH<sub>3</sub>); 19.37 (5-CH<sub>3</sub>).- **26**-*trans*:  $\delta$  (ppm) = 90.34 (C-8a); 49.77 (C-5); 46.96 (C-3); 30.41 (C-6); 22.37 (8a-CH<sub>3</sub>); 19.93 (5-CH<sub>3</sub>).- nicht eindeutig zuzuordnen: δ (ppm) = 130.06, 128.81, 128.60, 128.50, 126.78, 126.54, 126.34 (aromat. C); 27.49, 21.11, 19.22 (CH<sub>2</sub>).- C<sub>15</sub>N<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (244.3) Ber. C 73.7 H 8.25 N 11.5 Gef. C 73.9 H 8.45 N 11.5.

#### (E)-2-(2,2,6-Trimethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (27)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus **26** und CH<sub>3</sub>MgI: 1.39 g (5.7 mmol) **26**, 0.28 g (11.4 mmol) Mg-Späne, 1.62 g (11.4 mmol) CH<sub>3</sub>I. Weiße Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 141°C. Ausb. 1.20 g (81%).- IR (KBr): 3210 s, br (3600-2700), 3080 vw, 3060 w, 3030 vw, 2970 s, 2940 s, 2870 w, 2800 w, 1620 w, br, 1490 m cm<sup>-1</sup>.- MS (110°C): m/z (rel.lnt./%) = 260 (0.3; M<sup>+</sup>), 245 (34), 243 (49), 226 (16), 212 (16), 140 (91), 126 (15), 112 (47), 103 (100), 84 (14), 77 (32), 42 (41).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.43 (s, 1H, OH; aust.), 7.31 (''s'', 5H, aromat. H), 3.58/3.26 (dd, 2H, 2-H<sub>2</sub>; AB; <sup>2</sup>J = 15.6 Hz), 2.88-2.52 (m, 1H, Pip-6-H), 1.31 (''s'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 0.98 (d, 3H, Pip-6-CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 0.90 (s, 3H, Pip-2-CH<sub>3</sub>), 0.80 (s, 3H, Pip-2-CH<sub>3</sub>).- C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (260.4) Ber. C 73.8 H 9.29 N 10.8 Gef. C 74.1 H 9.48 N 10.9.

#### (E)-1-(2-Hydroximino-2-phenyl-ethyl)-2,6,6-trimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-pyridinium-perchlorat (**28** · HClO<sub>4</sub>)

Nach Lit.<sup>1)</sup> (AAV C) aus 0.78 g (3 mmol) **27**; LM: 24 ml Ethanol/Wasser (1+1). Hg-Abscheidung: 0.59 g (98% bez. auf 2 Oxid.-Äquiv.). Da die Base **28** nicht kristallisierte, wurde der Rückstand nach Einengen der org. Phase i.Vak. mit CH<sub>3</sub>OH aufgenommen und bis zur sauren Reaktion mit Perchlorsäure versetzt. Weiße Kristalle aus Methanol vom Schmp. 198°C (Zers.). Ausb. 0.84 g (78%).- IR (KBr): 3400 s, br, 3010 w, 2990 vw, 2960 w, 2900 w, 1650 s, 1500 w cm<sup>-1</sup>.- MS (200°C): m/z (rel.Int./%) = 259 (0.3; M<sup>+</sup> des Kations), 225 (50), 210 (60), 169 (35), 156 (100), 128 (25), 115 (15), 103 (9), 77 (10), 42 (25).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 12-9 (br, 1H, OH; aust.), 7.71 ('s'', 2H, ortho-H), 7.57-7.38 (m, 3H, restl. aromat. H), 5.02 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-N), 2.89 ('s'', 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>; ebenso wie 3-H<sub>2</sub> 48 h nach D<sub>2</sub>O-Zusatz weitgehend ausgetauscht), 1.82 ('s'', 4H, 4 - 5-H<sub>2</sub>), 1.49 (s, 6H, 2 · (6-CH<sub>3</sub>)).- C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (358.8) Ber. C 53.6 H 6.46 N 7.8 Gef. C 53.3 H 6.45 N 7.8.

# (E)-2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1-phenyl-ethanonoxim (29)

Analog Lit.<sup>1)</sup> (AAV D) aus **28** und CH<sub>3</sub>MgI: 517 mg (2 mmol) **28** (aus **28** · HClO<sub>4</sub> mit konz. NH<sub>3</sub>-Lösung freigesetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert), 97 mg (4 mmol) Mg-Späne, 568 mg (4 mmol) CH<sub>3</sub>I. Weiße Kristalle aus Ethanol/Wasser vom Schmp. 150°C. Ausb. 320 mg (58%).- IR (KBr): 3190 s, br (3550-2740), 3080 vw, 3060 vw, 2990 w, 2970 m, 2930 s, 2870 w, 1620 w, br, 1600 vw, 1490 w cm<sup>-1</sup>.- MS (120°C): m/z (rel.Int./%) = 274 (4; M<sup>+</sup>), 259 (81), 204 (12), 154 (66), 126 (43), 103 (100), 77 (48), 42 (66).- <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 10.30 (s, 1H, OH; aust.), 7.23 ('s'', 5H, aromat. H), 3.43 (s, 2H, 2-H<sub>2</sub>), 1.33 (''s'', 6H, Pip-3 - 5-H<sub>2</sub>), 0.90 (s, 12 H, 4 · CH<sub>3</sub>).-C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (274.4) Ber. C 74.4 H 9.55 N 10.2 Gef. C 74.5 H 9.33 N 10.0.

### Literatur

- 1 H. Möhrle und M. Gehlen, Arch. Pharm. (Weinheim) 325, 107 (1992).
- 2 H. Möhrle und R. Engelsing, Chem. Ber. 106, 1172 (1973).
- 3 H. Möhrle, B. Wehefritz und A. Steigel, Tetrahedron 43, 2255 (1987).
- 4 J.R. Lambert und A.R. Wagenas, Org. Magn. Reson. 17, 265 (1981).
- 5 D. Tourwé und G. van Binst, Heterocycles 9, 507 (1978).
- 6 R.T. LaLonde und T.N. Donvito, Can. J. Chem. 52, 3778 (1974).
- 7 E. Gössinger, Tetrahedron Lett. 1980, 2229.
- 8 D. Ottersbach, Dissertation, Universität Düsseldorf 1988.
- 9 M. Gehlen, Dissertation, Universität Düsseldorf 1990.
- 10 H. Möhrle, B. Gusowski und R. Feil, Tetrahedron 27, 221 (1971).
- 11 H. Möhrle und R. Engelsing, Monatsh. Chem. 102, 233 (1971).

<sup>[</sup>Ph928]