J. prakt. Chem. 336 (1994) 38–42

Journal für praktische Chemie
Chemiker-Zeitung
© Johann Ambrosius Barth 1994

Mehrstufige reversible Redoxsysteme. LXI [1]

Synthese von 1,4-Bis(2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzol und verwandter Modellverbindungen

S. Hünig

Würzburg, Institut für Organische Chemie der Universität

H. Sonnenschein[1]

Berlin, Zentrum für Selektive Organische Synthese

Eingegangen am 9. März 1993

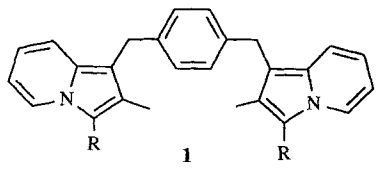
Herrn Prof. Dr. Ernst Schmitz zum 65. Geburtstag gewidmet

Multi-Step Redox Systems. LXI. Synthesis of 1,4-Bis(2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzene and Related Model Compounds

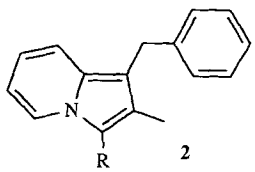
Abstract. The synthesis of **1a**, in which two 1-indolizine units are connected by a p-xylylene bridge is preformed from its 3,3'bis-acetyl derivative **1b** via the precursors **8–11.** This route was first tested by the synthesis of benzyl indolizines **2b** and **2a** via the pyridyl-aminopropanol **3a. 2a** can be oxidatively dimerized to the 3,3'-bis-indolizine **6** which forms a perfectly reversible two step redox system with $K_{SEM} = 4.7 \times 10^5$.

Vor Jahren haben wir gezeigt, daß 3,3'-verknüpfte Bisindolizine reversible zweistufige Redoxsysteme darstellen, deren günstiger Potentialbereich neben der Isolierung der reduzierten Form und der oxidierten Form (Dikation) auch die des Radikalkations erlaubten [2]. Für die Reversibilität dieser Redoxsysteme ist eine Blockierung der 1-Stellung wichtig [3]. Bis-indolizine sind durch oxidative Verknüpfung von in 3-Stellung unsubstituierten Indolizinen gut zugänglich [2–4]. Es bietet sich nun an, solche Bis-indolizine einzusetzen, die in 1-Stellung durch eine Brücke verknüpft sind, um durch doppelte oxidative Dimerisierung in 3,3'-Stellung Cyclophane mit sandwichartigen 3,3'-Bis-indolizin-Einheiten zu gewinnen. Damit sollten redoxschaltbare Wirtverbindungen entstehen. Ähnliche Cyclophane mit zwei parallel zueinander stehenden 4,4'-Bipyridyl-Einheiten (hier besitzt nur die oxidierte Stufe hinreichende kinetische Stabilität) haben mit o- und m-[5] sowie ganz besonders mit p-Xylylenbrücken [6] inzwischen große Bedeutung erlangt.

Wir haben deshalb als Edukt für die geplante doppelte oxidative Dimerisierung 1,4-Bis(2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzol **(1a)** gewählt, dessen Synthese hier beschrieben wird. Um die Eignung des geplanten Indolizin-Ringschlusses sowie die der oxidativen 3,3'-Dimerisierung zu prüfen, haben wir zunächst das bisher ebenfalls unbekannte monofunktionelle Modell **2** aufgebaut und zum entsprechenden 3,3'-Bisindolizin **6** dimerisiert.



1a : R=H
1b : R= -$COCH_3$



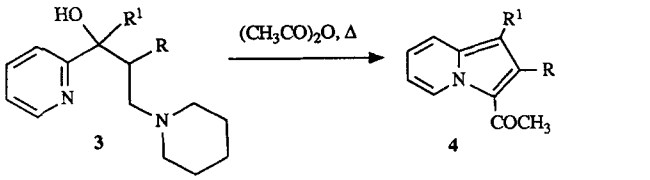
2a : R= H
2b : R= $COCH_3$

1-Benzyl-2-methyl-indolizin (2a)

Zum Aufbau dieser Substanz erschien uns eine in der Literatur [7] beschriebene Ringschlußreaktion geeignet,

1) Als Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie von Mai 1990 bis April 1991 am Institut für organische Chemie der Universität Würzburg tätig.

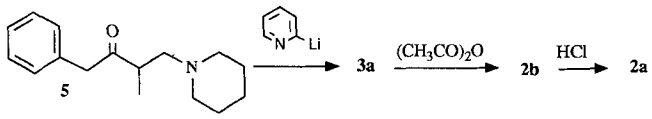
die bei der Synthese von 3-Acylindolizidinen (**4**) von 3-Dialkylamino-1-(pyrid-2-yl)propanolen (**3**) ausgeht. Sie verläuft meist mit guten Ausbeuten und erlaubt glatte Deacylierung von **4** im sauren Medium [8].



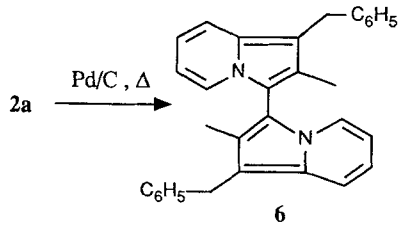
3a : R= CH_3 R^1= $-CH_2-C_6H_5$

2b : R in **4** = CH_3 R^1 in **4** = $CH_2-C_6H_5$

Das zur analogen Darstellung von **2b** nötige Edukt **3a** wurde durch Umsetzung von 3-Methyl-1-phenyl-4-piperidino-butan-2-on (**5**) [9] mit Pyrid-2-yl-lithium (analog Lit. [10]) dargestellt. Behandlung von **3a** mit siedendem Essigsäureanhydrid liefert in 60 proz. Ausbeute das in 3-Stellung acylierte Indolizin **2b**, aus dem sich die gewünschte Verbindung **2a** durch saure Entacylierung leicht freisetzen läßt.



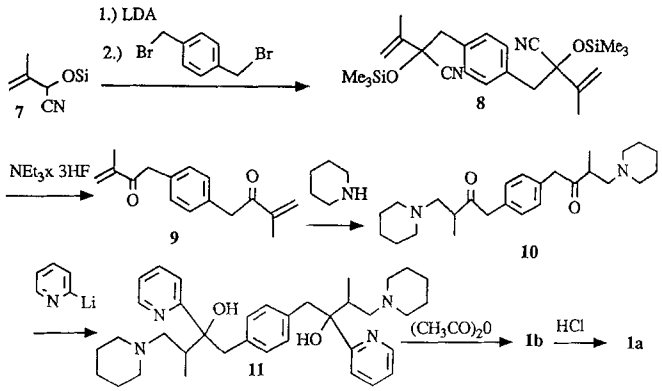
Das so erhaltene Indolizin **2a** kann als ein in para-Stellung des Phenylringes um eine 1-Methylen-methylindolizingruppe ärmeres Derivat von **1a** angesehen werden. Für die geplante Dimerisierungsreaktion von **1a** zu Cyclophanen ist deshalb das 3,3'-verknüpfte Bisindolizin **6** als Modellsubstanz von Interesse. Durch Umsetzung an Palladium/Kohle in siedendem p-Xylol [4] wurde das 3,3'-Bisindolizin (**6**) in 52 proz. Ausbeute aus **2a** erhalten.



Cyclovoltametrische Untersuchungen zeigten, daß sich **6** voll reversibel zweistufig oxidieren läßt und die Redoxpotentiale ($E_1 = 0.670$ V, $E_2 = 1.01$ V, $K_{SEM}: 4.7 \times 10^5$) bei mit anderen 1,2-substituierten 3,3'-Bisindolizinen vergleichbaren Werten liegen [2, 11, 12].

1,4-Bis(2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzol (1a)

In Analogie zur Synthese von **2b** ist für die Darstellung von **1b** Verbindung **11** erforderlich, die – über eine p-Xylylenbrücke verknüpft – zwei zum Ringschluß befähigte Einheiten der Vorstufe **3** enthält. Die Synthese von **11** ließ sich in hohen Ausbeuten durch folgende Schritte verwirklichen: Umgepoltes Methacrolein **7** [13, 14] liefert nach Alkylierung mit 1,4-Bis-brommethylbenzol Verbindung **8.** Das nach Regenerierung der Carbonylgruppe [13] erhaltene Diketon **9** wird durch Addition von Piperidin in das Aminoketon **10** überführt. Durch Umsetzung von **10** mit zwei Mol Pyrid-2-yl-lithium erhielt man das Diastereomerengemisch **11,** welches als kaum verunreinigtes Öl anfällt. Das Rohprodukt von **11** wurde direkt einer zweifachen Ringschlußreaktion unterzogen, wobei Verbindung **1b** in allerdings nur 13 proz. Ausbeute erhalten wurde. Durch Reaktion von **1b** mit konz. Salzsäure ließen sich wiederum die Acylgruppen glatt entfernen, wobei das Zielprodukt **1a** praktisch quantitativ anfiel.



Über die dehydrierende Dimerisierung zu dem gewünschten Cyclophan werden wir in einer nachfolgenden Mitteilung berichten.

Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie, der H. S. ein Forschungsstipendium gewährte.

Beschreibung der Versuche

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Kofler-Heiztisch der Fa. Reichert (unkorr.) – IR-Spektren: Perkin Elmer 1420 – UV-Spektren: Perkin Elmer 330 (λ in nm, ε *in mol/cm*) – ^{1}H-NMR- und ^{13}C-Spektren (interner Standard HMDS, δ in ppm): Bruker AC 200 (200 bzw. 50 MHz) und Bruker WM 250 (250 MHz bzw. 63 MHz) (interner Stand HMDS) – MS: Finnigan 8200 und MAT 90, Datensystem SS 220 – Voltametrie (CV): AMEL 553 (Potentiostat) und EG & G PARC 175 (Programmer), Pd-Elektrode (∅ = 1 mm), Referenzelektrode: Ag/AgCl in Acetonitril, Gegenelektrode – Blitzchromatographie [15] Kieselgel 60 PF_{254} der Firma Merck (Art. 7749) –

Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram Sil G/ UV_{254} der Fa. Macherey, Nagel & Co – Reinigung der Solventien nach Standardmethoden; Acetonitril nach Lit. [16]; metallorganische Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter getrockneter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Darstellung der 3-Piperidino-1-(pyrid-2-yl)-propanole (3a) und (11)

(Allgemeine Arbeitsvorschrift)

8 ml (20 mmol) einer Butyllithiumlösung (2,5 n in n-Hexan) werden bei –60 °C unter Rühren innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von 3,14 g (20 mmol) 2-Brompyridin in 20 ml Ether versetzt. Nach 10 Min. erfolgt unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb von 15 Min. die Zugabe einer Lösung der Ketoverbindung (20 mmol) in 60 ml Ether. Nach Entfernen der Kühlung wird der Ansatz bei ca. –10 °C auf Eis gegossen und anschließend mit Eisessig angesäuert. Nach Extraktion mit Ether wird die wäßrige Phase mit halbkonz. NH_3 zur alkalischen Reaktion gebracht und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung über $CaCl_2$ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

1-Benzyl-2-methyl-3-piperidino-1-(pyrid-2-yl)-propanol (3a)

2,45 g (10 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-4-piperidino-butan-2-on [9] ergeben 2,86 g (88 %) **3a** als Rohprodukt. Kugelrohrdest.: (230 °C/0,04 Torr): 2,60 g (79 %), Fp.: 71–77 °C.

^{1}H-NMR: δ = 1,18 (3H, d, –C***H***$_3$, J = 8 Hz); 1,25–1,53 (7 H, 2 m), 2,05–2,38 (7 H, 2 m); 31,4 (2 H, d, benzyl.-C***H***$_2$, J = 9 Hz); 6,8–7,4 (8 H, arom. Signale); 8,45 (1 H, d, 6-C***H***- in Pyridyl).

^{13}C-NMR: δ = 14,6 (q, ***C***H$_3$); 23,8, 25,9 (2 t, 3,5 und 4-***C***H$_2$- in Piperidino); 39,6 (d, ***C***H-CH$_3$); 43,2 (t, benzyl -***C***H$_2$-); 55,5 (t, 2 und 6-***C***H$_2$- in Piperidino); 62,7 (t, >N-***C***H$_2$-); 80,8 (s, >***C***(OH)-); 121,0, 121,2, 125,4, 127,2, 130,6 (5 d, arom. ***C***H); 135,8 (d, ***C***-4 in Pyridyl); 138,2 (s, ***C***-1 in Phenyl); 147,2 (d, ***C***-6 in Pyridyl); 166,1 (s, ***C***-2 in Pyridyl).

MS (70 ev): m/z (%) = 324 (0,5) [M$^+$]; 233 (3); 212 (2); 199 (21); 126 (20); 98 (100).

1,4-Bis[2-hydroxy-3-methyl-4-piperidino-2-(pyrid-2-yl)-butyl]-benzol (11)

2,06 g (5 mmol) **10** ergeben 2,7 g (95 % Rohausbeute) des Diastereomerengemisches **11** (braunes, weitgehend einheitliches Öl). Die weitere Umsetzung erfolgte ohne Zwischenisolierung.

^{13}C-NMR: δ = 15,0 (q, CH$_3$); 24,4, 26,4 (2 t, 3,3', 5,5' und 4,4'-CH$_2$ in Piperidino); 39,9 (d, >CHMe); 43,7 (t, benzyl.-CH$_2$-); 55,9 (t, 2,2' und 6,6'-CH$_2$- in Piperidino); 63,1 (t, >N-CH$_2$-); 81,0 (s, >C(OH)-); 121,4, 121,7, 125,7, 128,6, 129,4 (6 d, arom CH); 135,6 (s, 1- und 4-C in Phenylen); 136,2 (d, C-4 in Pyridyl); 147,6 (d, 6-C in Pyridyl); 166,7 (s, 2-C in Pyridyl).

MS (70eV): m/z(%) = 491 (0,1)[M$^+$ = 570- Pyridin]; 281 (7); 212 (2); 126 (9); 98 (100); 84 (15).

Darstellung der acylierten Indolizine 2b und 1b

3-Acetyl-1-benzyl-2-methyl-indolizin (2b)

3,24 g (10 mmol) **3a** werden in 30 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf Eis gegeben. 2,08 g (79 %) an kristallinem Rohprodukt. Umkristallisation (Heptan): 1,56 g (60 %), Fp.: 109–111 °C.

^{1}H-NMR: δ = 2,42 (3 H, s, C***H***$_3$); 2,50 (3 H, s, CO-C***H***$_3$); 4.05 (2 H, s, benzyl.-C***H***$_2$-); 6,75 (1 H, t, 6-H im Indolizin, J = 6 Hz); 6,95–7,18 (6 H, m, phenylische ***H*** und 7-***H*** im Indolizin); 7,22 (1 H, d, 8-***H*** im Indolizin, J = 8 Hz); 9,93 (1 H, d, 5-***H*** im Indolizin, J = 6 Hz.

^{13}C-NMR: δ = 13,5 (q, ***C***H$_3$); 29,3 (t, benzyl., -***C***H$_2$-); 30,6 (q, CO-***C***H$_3$); 112,9, 115,7, 123,6, 125,9, 127,8, 128,4, 128,7 (7 d, arom -***C***H-); 113,6, 121,8, 132,1, 140,5, (4 s, arom. ***C***); 136,5 (s, 8a-***C*** im Indolizin); 186,7 (s, ***C*** = 0).

MS (70eV): m/z(%) = 264 (19); 263 (100)[M$^+$]; 248 (59); 220 (20); 218 (10); 204 (10); 187 (13); 186 (96); 143 (11).

$C_{18}H_{17}NO$	Ber.	C 82,10	H 6,51	N 5,32
(263,3)	Gef.	C 82,12	H 6,49	N 5,34

1,4-Bis(3-acyl-2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzol (1b)

5,70 g (10 mmol) **11** (Rohprodukt) werden mit 60 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 15 Stunden unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wird auf das halbe Volumen eingeengt und **1b** (0,6 g) durch Ausfrieren erhalten. Blitzchromatographie (Toluol) des Rückstandes der Mutterlauge ergibt weitere 0,1 g. 0,70 g Rohprodukt (16 %). Umkristallisation (Toluol): 0,60 g (13 %) gelbe Nadeln, Fp.: 259–260 °C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,41 (6 H, s, C***H***$_3$); 2,52 (6 H, s, CO-C***H***$_3$); 3,99 (4 H, s, benzyl.-C***H***$_2$-); 6,68 (2 H, dt, 6,6'-***H***, J = 6 Hz und 0,7 Hz); 6,90 (4 H, s, arom. ***H***); 6,98 (2 H, dt, 7,7'-***H***, J = 8 Hz und 1 Hz); 7,27 (2 H, d, 8,8'-***H***, J = 7 Hz); 9,95 (2 H, d, 5,5'-***H***, J = 6 Hz).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,7 (q, ***C***H$_3$); 28,9 (t, benzyl. -***C***H$_2$-); 30,7 (q, CO-***C***H$_3$); 113,0, 115,8, 123,6, 128,0, 128,8 (5 d, arom ***C***H); 113,8, 121,3, 132,0, 138,3 (4 s, arom ***C***); 136,5 (s, 8a, 8a'-***C***); 186,7 (s, ***C*** = 0).

MS (70eV): m/z (%) = 450 (5); 449 (33); 448 (100)[M$^+$]; 433 (21); 406 (11); 405 (16); 187 (10); 186 (74); 144 (24); 143 (2); 98 (32); 91 (20).

$C_{30}H_{28}N_2O_2$	Ber.	C 80,33	H 6,29	N 6,25
(448.6)	Gef.	C 80,15	H 6,20	N 6,08

Darstellung der Indolizine

1-Benzyl-2-methyl-indolizin (2a)

2,63 g (10 mmol) des Indolizins **2b** werden mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird auf Eis gegeben und mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht. Nach Extraktion mit Ether, Trocknen über $MgSO_4$ und Entfernung des Lösungsmittels werden 2,10 g (95 %) **2a** als Rohprodukt erhalten. Blitzchromatographie (Laufmittel: Toluol): 1,97 g (89 %) gelbe Kristalle (luftempfindlich), Fp.: 39–40 °C.

^{1}H-NMR: δ = 2,25 (3 H, s, C***H***$_3$); 4,15 (2 H, s, benzyl.-C***H***$_2$-); 6,42 (1 H, dt, 6-***H***, J = 6,4 Hz und 0,8 Hz); 6,60 (1 H, dt, 7-***H***, J = 9 Hz und 1 Hz); 7,16–7,31 (7 H, m, phenyl. ***H***, 3-***H*** und 8-***H***); 7,81 (1 H, dd, 5-***H***, J = 7 Hz und 0,8 Hz).

^{13}C-NMR: δ = 10,7 (q, ***C***H$_3$); 29,9 (t, benzyl.-***C***H$_2$-); 109,1, 110,6, 115,7, 116,6, 124,5, 125,5, 128,1, 128,2 (8 d, arom. ***C***H); 110,1, 123,8, 142,0 (3 s, arom. ***C***); 130,8 (s, 8a-***C***).

MS (70eV): m/z (%) = 222 (12); 221 (81)[M$^+$]; 220 (26); 218 (5); 206 (9); 205 (5); 204 (6); 154 (10); 144 (100).

*1,4-Bis(2-methyl-indolizin-1-yl-methyl)-benzol (**1a**)*

896 mg (2 mmol) **1b** werden mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die klare Reaktionslösung wird auf Eis gegossen. Anschließend erfolgt Zugabe von Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion der Lösung. Extraktion mit Ether. Nach Trocknung ($MgSO_4$) und Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein kristallines Rohprodukt (672 mg, 93 %), welches weitgehend rein ist. Blitzchromatographie (Toluol): 510 mg (70 %) farblose Kristalle, Fp.: ab 180 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2,09 (6 H, s, 2 C***H***$_3$); 3,94 (4 H, s, 2 x benzyl.-C***H***$_2$-); 6,25 (2 H, dt, 6,6'-***H***, J = 7 Hz und 1 Hz); 6,44 (2 H, dt, 7,7'-***H***, J = 7,5 Hz und 1 Hz); 6,95 (4 H, s, arom. ***H***); 7,02 (2 H, s, 3,3'-***H***); 7,10 (2 H, d, 8,8'-***H***, J = 9 Hz), 7,69 (2 H, d, 5,5'-***H***, J = 7 Hz). (Zuordnung analog [4]).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 10,7 (q, ***C***H$_3$); 29,4 (t, ***C***H$_2$); 109,1, 110,6, 115,6, 116,7, 124,5 (5d, arom ***C***H); 128,0 (d, arom. ***C***H); 110,4, 123,7, 139,1 (3 s, arom. ***C***); 130,6 (s, 8a, 8a'-***C***).

MS (70eV): m/z (%) = 365 (2); 364 (10)[M^+]; 144 (32); 98 (45); 92 (54); 91 (100).

$C_{26}H_{24}N_2$	Ber.	C 85,67	H 6,64	N 7,69
364.5	Gef.	C 85,44	H 6,66	N 7,27

*3,3'-Bis(1-benzyl-2-methyl-indolizin) (**6**)*

1,10 g (5 mmol) **2a** werden 40 Stunden mit 2,5 g Palladium (5 %) auf Kohle in Xylol zum Sieden erhitzt. Der Katalysator wird über Celite abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Blitzchromatographie (Toluol): 570 mg (53 %) Gelbe Kristalle, Fp.: 167–171 °C.

^{1}H-NMR: δ = 2,12 (6 H, s, C***H***$_3$); 4,28 (4 H, s, 2 x benzylisch -C***H***$_2$-), 6,44 (2 H, dt, 6,6'-H, J = 7 Hz und 1 HZ); 6,74 (dt, 2 H, 7,7'-***H***, J = 9 Hz und 1 Hz); 7,20–7,37 (12 H, m, arom. ***H***, 8,8'-***H***); 7,42 (2 H, td, 5,5'-***H***, J = 9 Hz und 1 Hz).

^{13}C-NMR: δ = 10,44 (q, *C*H$_3$); 30,2 (t, benzyl.-*C*H$_2$-); 109,6, 116,5, 116,8, 123,1, 125,7, 128,2, 128,3 (7 d, arom. *C*H); 110,2, 111,9, 125,8, 141,9 (4 s, arom *C*); 131,5 (s, 8a, 8a'-*C*).

MS (70eV): m/z (%): 440 (1)[M^+]; 325 (12); 311 (12); 310 (4); 234 (28); 221 (49); 220 (20); 145 (11); 144 (100); 91 (26).

$C_{32}H_{28}N_2$	Ber.	C 87,24	H 6,41	N 6,36
(440,6)	Gef.	C 87,44	H 6,49	N 6,17

CV: (CH_2Cl_2) = $E^1_{1/2}$ = 1005 mV, $E^2_{1/2}$ = 670 mV ΔE = 335 mV, K_{SEM}: 4.7×10^5

(CH_3CN) = $E^1_{1/2}$ = 816 mV, $E^2_{1/2}$ = 576 mV ΔE = 240 mV, K_{SEM}: 1.7×10^4

UV (EtOH): λ (log ε) = 233 (3,57); 252 (3,41, Schulter); 264 (2,32, Schulter); 294, (2,94); 306 (2,91); 356 (2,55).

1,4-Bis(2-cyan-3-methyl-2-trimethylsiloxy-but-3-enyl)-benzol **(8)**

Zu einer Lösung Lithiumdiisopropylamid (LDA) (21 mmol) in 100 ml THF werden bei –78 °C unter Rühren 3,38 g (20 mmol) 3-Methyl-2-trimethylsiloxy-3-buten-1-nitril **7** [13] in 20 ml THF innerhalb von 15 min. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min. bei –78 °C gerührt und anschließend innerhalb von 30 min. auf –60 °C gebracht. Während weiterer 30 Min. wird der Ansatz mit 2,63 g (10mmol) α-α'-Dibrom-p-xylol in 80 ml THF unter Beibehaltung der Temperatur versetzt und anschließend innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von 50 ml einer gesätt. NH_4Cl-Lösung erfolgt Extraktion mit Ether. Die organische Phase wird zweimal mit gesätt. NH_4Cl-Lösung ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt.

Öliges Rohprodukt (ca. 90 proz. Reinheit): 3,85 g (88 %). Blitz-Chromatographie (Laufmittel: Hexan): 3,26 g (74 %) hellgelbe Kristalle, Fp.: 84–87 °C.

^{1}H-NMR: δ = 0,0 (18 H, s, -O-Si(C***H***$_3$)$_3$); 1,78 (6 H, s, 2 x (C***H***$_3$)-); 2,90 (4 H, d, 2 x benzyl.-C***H***$_2$-, J = 6 Hz); 4,92 und 5,13 (2 x 2 H, 2 s, 2 x = C***H***$_2$); 7,19 (4 H, s, arom ***H***).

^{13}C-NMR: δ = 0,0 (q, Si(***C***H$_3$)$_3$); 16,9 (q, CH$_3$) 46,2 (t, benzyl.-***C***H$_2$); 76,4 (s, -***C***(CN)(SiMe$_3$)-) 113,7 (t, = CH$_2$); 119,0 (s, -CN); 129,7 (d, arom. ***C***H); 132,8 (s, arom. ***C***); 142,2 (s, = ***C***(Me)-).

MS (70eV): m/z (%) = 440 (0,3) [M^+]; 425 (0,3); 272 (2); 264 (7); 185 (64); 183 (65); 168 (15); 104 (100); 77 (13); 73 (14); 69 (30).

*1,4-Bis(3-methyl-2-oxo-but-3-enyl)-benzol (**9**)*

2,2 g **8** (Rohprodukt, ca. 5 mmol), gelöst in 10 ml abs. THF, werden bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Min. mit 1,61 g (10 mmol) $NEt_3 \times 3HF$ in 10 ml abs. THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden gerührt und nach Wasserzugabe zweimal mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit 0,5 n NaOH, H_2O und gesättigter NH_4Cl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens verbleibende Rohprodukt, 1,05 g (87 %), ist kristallin und kann direkt weiter umgesetzt werden. Umkristallisation (n-Hexan/Toluol): 0,98 g (81 %), Fp.: 81–83 °C.

^{1}H-NMR: δ = 1,76 (6 H, s, 2 x C***H***$_3$); 3,87 (4 H, s, 2 x benzyl.-C***H***$_2$-); 5,75 und 6,00 (2 x 2 H, 2 s, = CH$_2$); 7,08 (4 H, s, arom. ***H***).

^{13}C-NMR: δ = 18,2 (q, *C*H$_3$); 44,4 (t, benzyl.-*C*H$_2$-); 126,2 (t, = ***C***H$_2$); 129,9 (d, arom. ***C***H); 133,8 (s, arom. *C*); 144,6 (s, -*C*(Me)=); 199,7 (s, ***C*** = 0).

MS (70eV): m/z (%) = 242 (7)[M^+]; 199 (3); 173 (4); 116 (3); 104 (4); 91 (8); 77 (4); 69 (100).

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber.	C 79,31	H 7,49	
(242,3)	Gef.	C 79,51	H 7,68	

*1,4-Bis(3-methyl-2-oxo-4-piperidino-butyl)-benzol (**10**)*

2,42 g **9** (Rohprodukt, ca. 10 mmol) werden mit 5,0 g Piperidin unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Es tritt eine spontane Erwärmung ein. Anschließend wird der Ansatz 30 Min. auf 100 °C erhitzt und vom überschüssigen Piperidin befreit. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, 3 × mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene kristalline Rohprodukt ist für weitere Umsetzungen genügend rein. 3,50 g (85 %) Rohprodukt. Umkristallisation (n-Hexan): 3,10 g (75 %), Fp.: 56–62 °C.

^{1}H-NMR: δ = 0,93 (6 H, d, 2 x C***H***$_3$, J = 8 Hz); 1,28–1,57 (12 H, 2 m, 3,3'-***H***, 4,4'-***H*** und 5,5'-***H*** in Piperidino); 2,10–2,41 (10 H, 2 m); 2,52 (2 H, t, J = 11 Hz); 2,81 (2 H, m); 3,69 (4 H, s, benzyl.-C***H***$_2$-); 7,08 (4 H, s, arom. ***H***).

^{13}C-NMR: δ = 15,6 (q, CH$_3$); 24,8 (t, 4,4'-CH$_2$- in Piperidino); 26,5 (2 t, 3,3' und 5,5'-CH$_2$- in Piperidino); 43,4 (d, ***C***H(Me)-); 49,4 (t, benzyl.-***C***H$_2$); 55,3 (t, 2,2'- und 6,6'-CH$_2$ in Piperidino); 63,4 (t, > N-***C***H$_2$-); 130,2 (d, arom. ***C***H); 133,4 (s, arom. ***C***); 212,1 (s, ***C*** = 0).

MS (70eV): m/z (%) = 412 (2)[M^+]; 242 (2), 228 (3), 212 (3); 182 (2); 165 (2); 154 (3); 149 (3); 140 (4); 123 (6); 112 (11); 105 (3); 98 (100); 84 (52); 73 (12); 69 (24).

$C_{26}H_{40}N_2O_2$	Ber.	C 76,58	H 9,77	N 6,79
(412,6)	Gef.	C 75,58	H 9,99	N 6,67

Literatur

[1] Mitteilung LX: S. Hünig, K. Sinzger, R. Bau, T. Metzenthin, J. Salbeck, Chem. Ber. **126** (1993) 465

[2] S. Hünig, F. Linhart, Justus Liebigs Ann. Chem. **1976**, 317

[3] S. Hünig, H. Sonnenschein, unveröffentlichte Versuche 1990

[4] A. Kakehi, S. Ito, A. Hamaguchi, T. Ohano, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54** (1981) 2833

[5] S. Hünig, M. Bühner, W. Geuder, W.-K. Gries, M. Koch, Th. Poll, Angew. Chem. **100** (1988) 1611

[6] B. Odell, M. V. Reddengton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, Angew. Chem. **100** (1988) 1605; P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, ibid. **100** (1988) 1608; D. Philp, J. F. Stoddart, Synlett **1991**, 445

[7] P. A. Barret, K. A. Chambers, J. Chem. Soc. **1958**, 338

[8] M. Scholz, Chem. Ber. **45** (1912) 734

[9] A. Pohland, H. R. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 2817

[10] D. W. Adams, J. W. Billinghurst, J. Chem. Soc. **1950**, 1039

[11] L. Cardellini, P. Carloni, L. Greci, G. Tosi, R. Andruzzi, G. Marrosu, A. Trazza, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1990**, 2117

[12] R. Andruzzi, L. Cardellini, L. Greci, P. Stipa, M. Polini, A. Trazza, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1 **1988**, 3067

[13] U. Hertenstein, S. Hünig, M. Öller, Chem. Ber. **113** (1980) 3783

[14] M. Koch, Dissertation, Universität Würzburg 1990

[15] L. M. Harwood, Aldrichimica Acta **18** (1985) 25

[16] L. Carlsen, H. Egsgard, J. R. Andersen, Anal. Chem. **51** (1979) 1593

Korrespondenzanschrift:

Dr. Helmut Sonnenschein
Zentrum für Selektive Organische Synthese
Rudower Chaussee 5
D-12489 Berlin