

Elektrolyse substituierter Azidozimtsäure- und Azidoacrylsäureester

Elektrolytische Untersuchungen an Vinylaziden, 3. Mitt.

Dierk Knittel

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. Oktober 1984. Angenommen 7. November 1984)

*Electrolysis of Substituted α -Azidocinnamic- and Azidoacrylic Esters.
Electrolytic Studies on Vinylazides, III.*

Several ring-substituted α -azidocinnamic and β -heterocyclic α -azidoacrylic esters are subject to cathodic reduction under aprotic and protic conditions. Good to excellent yields of rather labile dehydroaminoacid derivatives resp. stable *N,N*-diacylated enaminoesters are selectively obtainable. The compounds are characterised by spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, IR, MS).

(Keywords: Enazidoesters; Cathodic reduction; α -Aminocinnamic esters; α -*N,N*-Diacylamino-cinnamic esters)

Einleitung

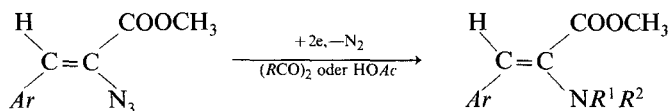
Nachdem in der vorgehenden Mitteilung¹ das prinzipielle elektrochemische Verhalten des $-\text{CH}=\text{CN}_3-\text{COOR}$ Gerüsts geklärt worden war, wurde nun versucht, die dort gefundenen experimentell günstigsten Bedingungen zur selektiven Synthese von Enaminoestern auf verschiedenen substituierte Azidozimtsäure- und β -heteroaromatisch substituierte α -Azidoacrylester zu übertragen, um die Verwendbarkeit der elektrochemischen Darstellung von Dehydroaminosäurederivaten durch größere synthetische Breite abzusichern.

Durch die Verwendung von *tert*-Butoxy- als Schutzgruppe im aromatischen Teil ist außerdem der Zugang zu Azidozimtestern mit acidem Rest erweitert worden.

Ergebnisse und Diskussion

In der Formelübersicht und in Tabelle 1 sind repräsentative Untersuchungen zur kathodischen Reduktion der Azide und die daraus erhältlichen Produkte angeführt.

Die reduktiven Acylierungen^{1,2} der Azidoester nehmen den bereits beschriebenen Umsatzverlauf, d. h. daß nach wenigen mmol Umsatz überwiegend nur die Aminoverbindungen **4** und etwas Monoacetylderivate **3** vorliegen (bedingt durch Wasserspuren im verwendeten Solvens) und daß ab etwa 3 mmol Umsatz dann in überproportionaler Menge die stabilen *N,N*-Diacetylverbindungen **2** gebildet werden. Im Fall von Pivalinsäureanhydrid als Reaktionspartner verhindert offensichtlich sterische Häufung eine Zweitacylierung am N, wie sie etwa beim α -Styrylazid noch bestens erreicht werden kann³. Bei allen Derivaten mit freier *ortho*-Position bleibt die Struktur um die C=C Bindung erhalten, während bei der Reduktion von **1d** teilweise Isomerisierung zur *cis*-**2d** Verbindung eintritt. Die beiden großen Cl-Substituenten erzwingen eine Umlagerung auf einer radikalischen Zwischenstufe (Unterscheidung *cis-trans* durch die Lage der olefinischen Signale in den NMR-Spektren leicht zu treffen). In Untersuchungen zur Reduktion von *cis*- und *trans* β -Azidostyrol war sichergestellt worden, daß während der Produktaufbereitung keine Isomerisierung mehr möglich ist⁴.



1a Ar = 4-Tolyl-

b Ar = 4-*tert*-Butoxyphenyl-

c Ar = 4-Chlorphenyl-

d Ar = 2,6-Dichlorphenyl-

e Ar = 2-Furyl-

f Ar = 2-Thienyl-

g Ar = 3-(*N*-Benzyl-)indolyl-

h Ar = 4-Hydroxyphenyl-

2a—g R¹ = R² = —COCH₃

h R¹ = R² = —COCH₃, Ar = 4-Acetoxyphenyl-

3a—c R¹ = H, R² = —COCH₃

g

4a—h R¹ = R² = H

5d R¹ = H, R² = —COC(CH₃)₃

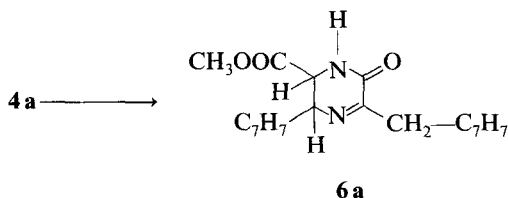


Tabelle 1

Azid Nr.	Elektrolyt ^a	Potential in V ^b	isolierte Produkte			
			<i>N,N</i> -Diacyl-	Ausb. in % d. Th. (chromatogr. Ausb.)	<i>N</i> -Acyl-	Amino-
1a	A	—1.60 (—1.52)	2a ; 35 (44)	3a ; (2)	4a ; (<2)	
	B	—1.55 (—1.55)				
	C	—1.57 (—1.55)				
1b	A	—1.60 (—1.50)	2b ; 25 (56)	3b ; 7 (25)	4b ; (<9)	
	B	—1.60 (sh)				
1c	A	—1.55 (—1.45)	2c ; 70 (86)	3c ; (4)	4c ; (<2)	
	B	—1.66 (sh)				
1d	A	—1.60 (—1.55)	2d ; 70 (86)	3d ; n. b. ^c	4d ; (14)	
	B	—1.63 (—1.59)				
1e	A	—1.60 (—1.55)	2e ; 40 (58)	3e ; n. b.	4e ; (<2)	
	B	—1.45 (—1.49)				
1f	A	—1.65 (—1.63)	2f ; 41 (50)	3f ; n. b.	4f ; (<2)	
	B	—1.50 (sh)				
1g^d	A	—1.75 (—1.74)	—	3g ; 34	4g ; (<2)	
	B	—1.60 (—1.55)				
1h	A	—1.55 (—1.48)	2h ; 50 (73)	3h ; n. b.	4h ; (<2)	
	B	—1.55 (sh)				

^a A: 20 ml 4*N*, 5 ml *Ac*₂O; B: 17 ml 4*N*, 3 ml HOAc; C: Pivalinsäureanhydrid, je 0.1 m TEAB, 6–8 mmol Umsatz.^b Volt gegen ges. Kalomelektrode (cyclovoltamm. Peakpotentiale, sh = Schulter, überlagert mit Lösungsmittelzerstörung.^c N. b. = nicht bestimmt.^d Nur 2 mmol Umsatz.^e Strukturbeweis durch Peracetylierung zu **2h**.

Die guten Ausbeuten des triacetylierten Produktes **1h** aus dem Hydroxyazidoester **1h** trotz der Anwesenheit einer Protonen liefernden Gruppe ist nur denkbar, wenn **2h** teilweise irreversibel unter Verbrauch von H's weiterreduziert wird. Als Beispiel für eine solche Weiterreduktion seien Daten des Isomerenpaares **2d** angeführt. Die cyclovoltammetrische Reduktion (50 mV/s, E_p von *cis*-**2d** bei -1.60 V, von *trans*-**2d** bei -1.57 V) verläuft völlig irreversibel im Gegensatz zur *ortho*-unsubstituierten Verbindung, vgl.¹. Nur von *trans*-**2d** ist (bei interner Elektrolyse im ESR-Resonator) ein schwaches, kurzlebiges Radikalspektrum mit *g*-Faktor 2.0035 ($a_N = 1.01$ mT, $a_{H,olefin} = a_{H,para} = 0.105$ mT) zu erhalten.

Die unter protischen Bedingungen als einzige Produkte nachweisbaren bzw. isolierbaren Aminoverbindungen **4** weisen eine eher mäßige Stabilität auf, so daß eine Weiterverwendung eher in Lösung angezeigt ist. Ein durch Aufarbeitung aus ihnen entstehendes Folgeprodukt von Tetrahydropyrazinonstruktur (**6a**) ist in der Formelübersicht mitangeführt.

Da trotz dieser Empfindlichkeit die elektrolytische Synthese praktisch ohne Nebenproduktbildung und unter einfachen Bedingungen abläuft, ist dieser Darstellungsweg anderen Methoden wie z. B. Reduktion mit Al-Amalgam⁵ vorzuziehen (die teils unvollständigen Ausbeuten sind auf Isolationsschritte vor der HPLC-Analyse zurückzuführen. Eine Verbesserung der Ausbeuten an Monoacetylderivaten **3** wurde nicht angestrebt, da sie in vielen Fällen eher durch konventionelle Azlaktosynthese zu gewinnen sind; für die Darstellung der am Stickstoff zweifach acetylierten Materialien **2** ist dagegen wiederum die elektrolytische reduktive Acylierung vorteilhaft.

Über Besonderheiten bei der Reduktion von Nitrosubstituierten Azidozimtestern soll in einer folgenden Mitteilung noch berichtet werden.

Experimenteller Teil

Acetonitril (AN, Merck, für Rückstandsanalyse) wurde knapp vor Gebrauch über einer Säule mit Aluminiumoxid Woelm B-Super I nachgetrocknet. Tetraethylthylammoniumbromid (TEAB) wurde durch mehrmalige Behandlung mit Aktivkohle in EtOH gereinigt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Andere Chemikalien wurden in käuflicher p.A. Qualität eingesetzt.

Die α -Azidozimtsäuremethylester wurden durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Azidoessigsäuremethylester gewonnen⁶. Vor den Elektrolysen wurde die gewünschte Menge, gelöst in *PE*-Toluolgemischen, durch Filtrieren über Kieselgel von etwaigen Zersetzungsprodukten befreit.

Die Elektrolysen wurden mit einem Electrochemistry System Model 170 von PAR in einer 20–40 ml fassenden Laborelektrolysezelle, wie in den früheren Mitteilungen beschrieben, an Hg-Kathoden durchgeführt^{1,2,7}. Alle Potentialangaben beziehen sich auf eine mit einer Salzbrücke verbundenen gesättigte Kalomелеlektrode. Das Potential der Arbeitselektrode wurde möglichst weit negativ des cyclovoltammetrischen Peaks (bei 50 mV/s) gewählt, ohne allzu sehr in eine zweite Reduktionsstufe bzw. in die Zersetzung des Elektrolyten zu gelangen. Die erzielten

Stromausbeuten liegen daher durchwegs deutlich unter den chemischen Ausbeuten.

Meist dienten 20 ml Solvens und 1–5 ml Zusätze als Katholyt, die Konzentration an Leitsalz betrug 0.1 mol/dm³. Nach Spülen mit N₂ wurden Vorelektrolysen bei dem gewählten Arbeitspotential bis zur Erreichung von Untergrundströmen von 3–5 mA bzw. 15–25 mA (bei Einsatz von HOAc) bei einer Hg-Elektrodenfläche von 13 cm² vorgenommen. Bei allen reduktiven Acylierungen wurde das Elektrolysepotential auf weniger negative Werte gesetzt, sobald rotbraune Schlieren in Elektrodennähe die Weiterreduktion der Diacylaminoprodukte **2** andeuteten. Die Substrate **1 a–h** wurden in Portionen so zugegeben, daß ihre Konzentration immer unter 25 mmol/dm³ blieb (z. B. Portionen zu 100 mg, Anfangsstrom max. 900 mA bei 35 V benötigter Zellspannung, Reaktionstemperatur 25–30 °C, Umsatz 2–8 mmol).

Im Verlauf der Elektrolysen wurden Proben ohne Aufarbeitung analysiert, nach Beendigung der Reaktion wurde der Hauptteil des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen, Salze durch Zugabe von *EE* ausgefällt, unverbrauchtes Anhydrid bzw. Säure durch Behandeln mit NaHCO₃ entfernt und die getrockneten organischen Extrakte zur Ausbeutebestimmung analysiert bzw. daraus die Produkte mittels Flash-Chromatographie (40 µm Kieselgel, Fa. Baker) gewonnen.

Die Analysen wurden mittels HPLC an Kieselgelsäulen (25 cm × 6 mm, Nucleosil 100-7) mit einer Mischung aus *EE*, *PE*, Diisopropylether (1 : 1 : 1) bei einem Durchfluß von 2 ml/min mit UV-Detektion bei 254 nm durchgeführt.

Soweit feste Materialien erhalten werden, lassen sie sich gut aus Mischungen von *EE*, *MeOH*, Diisopropylether umkristallisieren. Alle isolierten Verbindungen geben in der Elementaranalyse auf die Erwartungen zutreffende Werte. ¹H-NMR-Spektren sind in CDCl₃/*TMS* bei 60 MHz, IR-Spektren in KBr und Massenspektren bei 70 eV Ionisierung registriert.

4-*tert*-Butoxy- α -azidozimtsäuremethylester (**1 b**)

In 70% Ausbeute aus *tert*-Butoxybenzaldehyd. C₁₄H₁₇N₃O₃ (275.3). Schmp. 73–75 °C.

¹H-NMR: δ 7.33 (A₂B₂), 6.87 (—CH=), 3.87 (3 H), 1.38 (9 H). MS [*m/e*%]: 275 (2, *M*⁺), 191 (22, —N₂—Isobutylen), 159 (16), 132 (100), 59 (24), 57 (62). IR: 2 140, 1 710 cm⁻¹.

β -(2-Furyl)- α -azidoacrylsäuremethylester (**1 e**)

In 30% Ausbeute aus Furan-2-aldehyd. C₈H₇N₃O₃ (193.2). Öl.

¹H-NMR: δ 6.4–7.3 (m, 3 H), 6.63 (—CH=), 3.78 (3 H). IR: 2 120, 1 695 cm⁻¹.

β -(2-Thienyl)- α -azidoacrylsäuremethylester (**1 f**)

In 38% Ausbeute aus Thiophen-2-aldehyd. C₈H₇N₃O₂S (209.2). Blaßgelbes Öl.

¹H-NMR: δ 6.7–7.3 (3 H), 6.90 (—CH=), 3.73 (3 H). IR: 2 130, 1 700 cm⁻¹.

β -(*N*-Benzyl-3-indolyl)- α -azidoacrylsäuremethylester (**1 g**)

Nur 10% Ausbeute aus *N*-Benzylindolyl-3-carbaldehyd. C₁₉H₁₆N₄O₂ (332.4). Schmp. 130–133 °C (Zers.).

¹H-NMR: δ 7.95 (1 H, indolyl), 7.10 (mc, 10 H), 5.15 (2 H), 3.80 (3 H). MS [*m/e*%]: 332 (1, *M*⁺), 304 (16), 272 (11), 245 (17), 91 (100), 78 (51). IR: 2 100, 1 690 cm⁻¹.

4-Hydroxy- α -azidozimtsäuremethylester (1h)

Durch Schutzgruppenabspaltung mit *p*-Toluolsulfonsäure in MeOH bei 40 °C aus **1b** in 80% Ausbeute. C₁₀H₉N₃O₃ (219.2). Schmp. 132–134 °C (Zers.).

¹H-NMR: δ 7.20 (A₂B₂), 6.82 (—CH=), 5.07 (OH), 3.87 (3 H). MS [*m/e*%]: 219 (4, M⁺), 191 (15), 159 (23), 132 (100), 77 (31), 59 (23). IR: 3 350, 2 130, 1 675 cm⁻¹.

4-Methyl- α -(*N,N*-diacetylamino-)-zimtsäuremethylester (2a)

C₁₅H₁₇NO₄ (275.2). Schmp. 82–84 °C.

¹H-NMR: δ 7.73 (—CH=), 7.20 (A₂B₂), 3.83 (3 H), 2.35 (3 H), 2.30 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: 275 (3, M⁺), 233 (60, -Keten), 191 (92, -Keten), 131 (50, —HCOOCH₃), 43 (100). IR: 1 730, 1 710 cm⁻¹.

4-tert-Butoxy- α -(*N,N*-diacetylamino-)-zimtsäuremethylester (2b)

C₁₈H₂₃NO₅ (333.4). Schmp. 103–105 °C.

¹H-NMR: δ 7.23 (—CH=), 7.07 (A₂B₂), 3.75 (3 H), 2.05 (s, 6 H), 1.37 (9 H). MS [*m/e*%]: 333 (2, M⁺), 277 (11, -Isobutylen), 235 (64, -Keten), 193 (100), 133 (35), 57 (17), 43 (56). IR: 1 730, 1 710 cm⁻¹.

4-Chlor- α -(*N,N*-diacetylamino-)-zimtsäuremethylester (2c)

C₁₄H₁₄ClNO₄ (295.7). Schmp. 82–83 °C.

¹H-NMR: δ 7.67 (—CH=), 7.28 (s, 4 H), 3.83 (3 H), 2.20 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: 255, 253 (14; 40, -Keten), 213, 211 (24; 71), 153, 151 (10; 29), 43 (100). IR: 1 720, 1 705 cm⁻¹.

2,6-Dichlor- α -(*N,N*-diacetylamino-)-zimtsäuremethylester (2d)

Aus *trans*-**1d** als *cis-trans* Gemisch (1 : 1.07 nach NMR) in isolierter Gesamtausbeute von 72%. Daraus sind 20% kristallines *trans*-**2d** erhältlich und *cis*-**2d** in 75% Reinheit.

C₁₄H₁₃Cl₂NO₄ (330.2). Schmp. 146–148 °C (*trans*-**2d**).

¹H-NMR: δ 7.58 (—CH=), 7.30 (m, 3 H), 3.88 (3 H), 2.22 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: 289, 287 (10; 16, -Keten), 254, 252 (11; 34), 222, 220 (11; 13), 212, 210 (12; 35), 178 (11), 43 (100). IR: 1 715, 1 705 cm⁻¹.

¹H-NMR (*cis*-**2d**): δ 6.93 (—CH=), 7.30 (mc, 3 H), 3.62 (3 H), 2.48 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: wie *trans*-**2d**, nur 212, 210 (17; 53, -2 $\times$ Keten-Cl). IR: 1 722 cm⁻¹.

 β -(2-Furyl)- α -(*N,N*-diacetylamino-)-acrylsäuremethylester (2e)

C₁₂H₁₃NO₅ (252.2). Schmp. 71–72 °C.

¹H-NMR: δ 7.57 (—CH=), 7.59 (H₅, 3 Hz), 6.70 (H₃, 4 Hz), 6.45 (H₄, m), 3.80 (3 H), 2.33 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: 251 (9, M⁺), 209 (63), 167 (100), 107 (61), 43 (100). IR: 1 720, 1 695 cm⁻¹.

 β -(2-Thienyl)- α -(*N,N*-diacetylamino-)-acrylsäuremethylester (2f)

C₁₂H₁₃NO₄S (267.3). Schmp. 95–96 °C.

¹H-NMR: δ 7.97 (—CH=), 7.0–7.5 (mc, 3 H), 3.80 (3 H), 2.35 (s, 6 H). MS [*m/e*%]: 267 (5, M⁺), 225 (61), 181 (100), 123 (55), 43 (71). IR: 1 715, 1 710, 1 695 cm⁻¹.

4-Acetoxy- α -(N,N-diacetylamino)-zimtsäuremethylester (2h)

$C_{16}H_{17}NO_6$ (319.3). Schmp. 123—125 °C.

1H -NMR: δ 7.67 (—CH=), 7.18 (A_2B_2), 3.85 (3 H), 2.28 (s, 9 H). MS [$m/e\%$]: 319 (1, M^+), 277 (44), 235 (45), 193 (100, -3 $\times$ Keten), 133 (52), 43 (93). IR: 1740, 1720, 1705 cm^{-1} .

4-Methyl- α -N-acetyl-amino-zimtsäuremethylester (3a)

$C_{13}H_{15}NO_3$ (233.3). Schmp. 176—178 °C.

1H -NMR: δ 6.9—7.5 (mc, 5 H), 4.0 (NH), 3.77 (3 H), 2.30 (N-acetyl), 2.03 (3 H). IR: 3250, 1720, 1660, 1650 cm^{-1} .

4-tert-Butoxy- α -N-acetyl-amino-zimtsäuremethylester (3b)

$C_{16}H_{21}NO_4$ (291.4). Schmp. 122—125 °C.

1H -NMR: δ 7.67 (—CH=), 7.10 (A_2B_2), 4.2 (NH), 3.83 (3 H), 2.33 (3 H), 1.40 (9 H). MS [$m/e\%$]: 291 (3, M^+), 235 (34, -Isobutylen), 193 (100, -Keten), 178 (50), 133 (44), 107 (34), 57 (15), 43 (45). IR: 3320, 1680, 1600 cm^{-1} .

4-Chlor- α -N-acetyl-amino-zimtsäuremethylester (3c)

$C_{12}H_{12}ClNO_3$ (253.7). Schmp. 179—181 °C.

1H -NMR: δ 7.23 (—CH=), 7.30 (s, 4 H), 3.80 (3 H), 2.05 (3 H). IR: 3260, 3185, 1735, 1665 cm^{-1} .

 β -(N-Benzyl-3-indolyl)- α -N-acetyl-amino-acrylsäuremethylester (3g)

$C_{21}H_{20}N_2O_3$ (348.4). Schmp. 178—183 °C.

1H -NMR: δ 7.63 (—CH=), 7.13 (mc, 10 H), 5.23 (2 H), 4.0 (NH), 3.80 (3 H), 1.97 (3 H). MS [$m/e\%$]: 348 (7, M^+), 304 (20), 272 (19), 220 (41), 181 (10), 91 (100). IR: 3315, 3260, 1675 cm^{-1} .

4-Methyl- α -amino-zimtsäuremethylester (4a)

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2). Bläugelbes Öl.

1H -NMR: δ 6.40 (—CH=), 7.20 (A_2B_2), 4.13 (NH_2), 3.80 (3 H), 2.33 (3 H). MS [$m/e\%$]: 191 (51, M^+), 131 (67, —HCOOCH₃), 118 (58), 105 (100), 91 (30), 88 (45). IR: 3410, 3370, 1710 cm^{-1} .

4-Butoxy- α -amino-zimtsäuremethylester (4b)

$C_{14}H_{19}NO_3$ (249.3). Bläugelbes Öl.

1H -NMR: δ 6.37 (—CH=), 7.05 (A_2B_2), 4.2 (NH_2), 3.80 (3 H), 1.83 (9 H). MS [$m/e\%$]: 249 (2, M^+), 193 (22, -Isobutylen), 133 (21), 107 (31), 57 (76). IR: 3450, 3370, 1710 cm^{-1} .

4-Chlor- α -amino-zimtsäuremethylester (4c)

$C_{10}H_{10}ClNO_2$ (211.7). Schmp. 61—62 °C.

1H -NMR: δ 6.37 (—CH=), 7.30 (s, 4 H), 4.2 (NH_2), 3.83 (3 H). MS [$m/e\%$]: 213, 211 (28; 84, M^+), 153, 151 (36; 100), 125 (40), 117 (36), 89 (52). IR: 3420, 3360, 1705 cm^{-1} .

2,6-Dichlor- α -amino-zimtsäuremethylester (4d)

$C_{10}H_9Cl_2NO_2$ (246.1). Schmp. 80—81 °C.

1H -NMR: δ 6.17 (—CH=), 7.1 (mc, 3 H), 3.47 (3 H), 3.4 (NH_2). MS [$m/e\%$]: 247, 245 (18; 28, M^+), 212, 210 (33; 100), 195 (28), 185 (21), 159 (24), 123 (33). IR: 3480, 3380, 1720 cm^{-1} .

β-(2-Furyl)-*α*-amino-acrylsäuremethylester (**4e**)C₈H₉NO₃ (167.2). Schmp. 31—32 °C.¹H-NMR: δ 6.17 (m, —CH=, + H₃), 7.70 (m, H₅), 6.33 (m, H₄), 4.7 (NH₂), 3.77 (3 H). MS [*m/e*%]: 167 (100, *M*⁺), 107 (91), 80 (28), 52 (30). IR: 3 490, 3 380, 1 710 cm⁻¹.*β*-(2-Thienyl)-*α*-amino-acrylsäuremethylester (**4f**)C₈H₉NO₂S (183.2). Blaßgelbes Öl.¹H-NMR: δ 6.63 (—CH=), 6.9—7.1 (m, 3 H), 4.2 (NH₂), 3.73 (3 H). MS [*m/e*%]: 183 (89, *M*⁺), 123 (100), 97 (45). IR: 3 450, 3 370, 1 710 cm⁻¹.*β*-(*N*-Benzyl-3-indolyl)-*α*-amino-acrylsäuremethylester (**4g**)C₁₉H₁₈N₂O₂ (306.4). Schmp. 158—159 °C.¹H-NMR: δ 7.73 (1 H, Indol), 6.9—7.3 (m, 11 H), 5.27 (2 H), 3.85 (NH₂), 3.82 (3 H). MS [*m/e*%]: 306 (100, *M*⁺), 215 (66, -Benzyl), 155 (78, —HCOOCH₃), 91 (50). IR: 3 440, 3 350, 1 675 cm⁻¹.4-Hydroxy-*α*-amino-zimtsäuremethylester (**4h**)Nur als sehr unreines Öl erhältlich. C₁₀H₁₁NO₃ (193.2).¹H-NMR: δ 6.33 (—CH=), 6.88 (A₂B₂), 5.2 (OH), 3.75 (3 H). IR: 3 590, 3 300, 1 705 cm⁻¹.Strukturbeweis erfolgte durch Peracetylierung des rohen Öls zum Triacetat **2h** (Acetylchlorid-2,4,6-Collidin, Dichlormethan).4-Chlor-*α*-*N*-pivaloylamino-zimtsäuremethylester (**5d**)C₁₅H₁₈ClNO₂ (295.8). Schmp. 135—136 °C.¹H-NMR: δ 7.80 (—CH=), 7.28 (A₂B₂), 4.2 (NH), 3.83 (3 H), 2.32 (9 H). MS [*m/e*%]: 297, 295 (2; 8, *M*⁺), 213, 211 (3; 9), 153, 151 (4; 13), 57 (100). IR: 3 260, 1 715, 1 600 cm⁻¹.2-(4-Xylyl)-3-oxo-5-carbomethoxy-6-(4-tolyl)-3,4,5,6-tetrahydropyrazin (**6a**)In 43% Ausbeute aus Rohgemischen des Aminoesters **4a**, sobald bei der Aufarbeitung 40 °C längere Zeit überschritten wird. C₂₁H₂₂N₂O₃ (350.4). Schmp. 161—162 °C.¹H-NMR: δ 8.1 (1 H, Amid), 7.0 (s, 4 H), 6.85 (s, 4 H), 3.75 (s, 3 H, + CH₂—), 3.30 (AB, *J* = 14 Hz), 2.32 (s, 3 H), 2.25 (s, 3 H). MS [*m/e*%]: 350 (17, *M*⁺), 291 (2, —COOCH₃), 248 (2, —HNCO), 131 (2), 105 (100), 91 (3). IR: 3 250, 1 760, 1 700 cm⁻¹.

Literatur

- ¹ Knittel D., Monatsh. Chem. **115**, 1335 (1984).
- ² Lund H., Degrand Ch., Tetrahedron Lett. **1977**, 3593.
- ³ Knittel D., Monatsh. Chem. **115**, 523 (1984).
- ⁴ Knittel D., unveröffentlicht.
- ⁵ Shin Ch., Yonezawa Y., Unoki K., Yoshimura J., Bull. Chem. Soc. Japan **52**, 1675 (1979); Chem. Lett. **1976**, 1095.
- ⁶ Hemetsberger H., Knittel S., Weidmann H., Monatsh. Chem. **100**, 1599 (1969); Knittel D., Synthesis, im Druck.
- ⁷ Knittel D., Henning A., Monatsh. Chem. **115**, 391 (1984).