

*N*-Chlorimine, I

## Oxidative Decarboxylierung von Dispirochinoxalinaminosäuren

Siegfried Mohr

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40–60, D-2300 Kiel 1

Eingegangen am 30. Oktober 1980

Ausgehend vom Trispirodimeren **1a** sind die Chinoxalinaminosäuren **4** in zwei Reaktionsschritten zugänglich. Die oxidative Decarboxylierung von **4b** mit Bleitetraacetat ergibt anstelle des erwarteten Ketons **8** das Lactam **5**, das Nitril **6** und das *N*-Chlorimin **7**. Durch Abbau in Gegenwart von Pyridin kann **7** gezielt dargestellt werden. Die Hydrolyse von **7** führt zum gesuchten Keton **8**; die *Beckmann*-Umlagerung ergibt neben den bereits bekannten Verbindungen **5**, **6** und **8** zusätzlich das Chlorketon **11**. Beim Abbau von **4b** mit NBS wird in Analogie zum Bleitetraacetat-Abbau das stabile *N*-Bromimin **9** erhalten.

*N*-Chloroimines, I

### Oxidative Decarboxylation of Dispiroquinoxaline Amino Acids

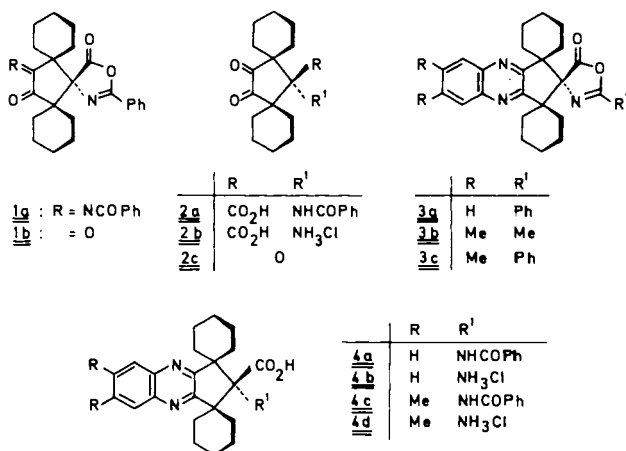
Starting with the trispiro dimer **1a**, the quinoxaline amino acids **4** are accessible in two steps. Instead of the expected ketone **8**, the oxidative decarboxylation of **4b** with lead tetraacetate produces the lactame **5**, the nitrile **6**, and the *N*-chloroimine **7**. By degradation in the presence of pyridine, **7** can be prepared exclusively. The hydrolysis of **7** leads to the desired ketone **8**. Besides the known compounds **5**, **6**, and **8**, the *Beckmann* rearrangement of **7** results in the formation of the chloroketone **11**. The degradation of **4b** with NBS leads to the stable *N*-bromoimine **9**.

Das durch Festkörperphotodimerisierung des 4-Cyclohexylden-5(4*H*)-oxazolons erhältliche Trispirodimere **1a**<sup>1)</sup> ist eine leicht zugängliche Schlüsselverbindung zur Darstellung von im zentralen Fünfring hochsubstituierten Dispiro[5.1.5.2]pentadecanen<sup>1,2)</sup>. Durch oxidativen Abbau der aus dem Dimeren **1a** oder dem Diketon **1b** jeweils in Einstufenreaktionen erhältlichen Aminosäuren **2a** bzw. **2b** mit Bleitetraacetat sollte u. a. auch das bisher unbekannte Dispirotriketon **2c** darstellbar sein. Zunächst wird über entsprechende Abbauversuche mit *N*-benzoylierten Aminosäuren berichtet.

Als Reagenzien für den oxidativen Abbau von *N*-acylierten Aminosäuren wurden NBS<sup>3)</sup>, 3-Chlorperbenzoesäure<sup>4)</sup> und Bleitetraacetat<sup>5,6)</sup> eingesetzt; für die vorliegenden Spirodiketoaminosäuren **2a/2b** sollte Bleitetraacetat verwandt werden. Um Komplikationen durch die in **2a** und **2b** enthaltenen Diketongruppierungen auszuschließen<sup>7)</sup>, sollte der Abbau als Modellreaktion zunächst mit den entsprechenden Chinoxalinderivaten **4a/4c** bzw. **4b/4d** durchgeführt werden. Die direkte Kondensation der Diketon-aminosäuren **2a/2b** mit *o*-Phenylendiaminen gelang nicht<sup>1,8)</sup>; deshalb wurde der Umweg über die Trispirochinoxaline **3a/3c** gewählt, die sowohl aus dem Diketon

Chem. Ber. 114 (1981)

**1b** als auch aus dem Dimeren **1a** in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Es sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen, deren Konstitution sich durch die spektroskopischen Daten belegen läßt. Die Öffnung der Spirooxazonringe von **3a/3c** unter drastischen Reaktionsbedingungen führte zu den gewünschten *N*-benzoylierten Chinoxalinaminosäuren **4a/4c**<sup>9)</sup>. Sie erwiesen sich aber insgesamt als ungeeignete Modellverbindungen für das Studium des oxidativen Abbaus<sup>2,9)</sup>. Deshalb wurde auf die Maskierung der Diketonfunktion verzichtet und die leicht herstellbare Diketon-benzamidocarbonsäure **2a** in die Bleitetraacetat-Reaktion eingesetzt. Nach Untersuchungen von *Dasch* reagiert dabei bevorzugt der Diketonteil; die gewünschte oxidative Decarboxylierung tritt nicht ein<sup>10)</sup>. Der Abbau acylierter Aminosäuren wurde dann nicht weiter verfolgt, da mit den Aminosäure-hydrochloriden die nachfolgenden besseren Ergebnisse erzielt wurden.



### Oxidative Decarboxylierung der Aminosäure-hydrochloride **4b/4d** mit Bleitetraacetat

Als Reagenzien für den oxidativen Abbau von freien oder *N*-alkylierten Aminosäuren werden in der Literatur<sup>11)</sup> im wesentlichen *N*-Bromsuccinimid<sup>3,12)</sup> oder Hypochlorit<sup>6,13)</sup> genannt, dabei wurden Carbonylverbindungen oder aus primären Aminosäuren auch Nitrile erhalten. Die Verwendung von Bleitetraacetat zum Aminosäureabbau wurde bisher überraschenderweise kaum untersucht; es gibt lediglich eine Anmerkung von *Criegee*<sup>14)</sup>, wonach Phenylglycin zu 78% in Benzonitril übergeführt wird, ein Reaktionsablauf, der den mit NBS beobachteten<sup>3,12)</sup> entspricht.

Bevor die Diketon-aminosäure **2b** untersucht wurde, sollten als Modellverbindungen zunächst wieder die entsprechenden Chinoxalinaminosäuren **4b/4d** in den Bleitetraacetat-Abbau eingesetzt werden. Sie wurden durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure/Eisessig aus den bereits beschriebenen Oxazon-Vorstufen **3a/3c** oder aus den entsprechenden *N*-Benzoylaminosäuren **4a/4c**<sup>9)</sup> erhalten. Es sind schwerlösliche, farblose, feinkristalline Verbindungen, die in Form ihrer Hydrochloride anfallen. Wie für **2b** und **4a/4c**<sup>2,9)</sup> existieren auch für die Aminosäure-hydrochloride **4b/4d** jeweils mehrere Modifikationen mit stark unterschiedlichen IR-Spektren und im einzelnen

nicht geklärter Zusammensetzung<sup>2)</sup>. Zur Bestätigung der angegebenen Konstitutionen wurde **4d** durch eine Ringschlußreaktion mit Acetanhydrid in das Chinoxalin-methyloxazon **3b** übergeführt, das unabhängig davon auch aus **2b** erhalten wurde<sup>2)</sup>.

Durch Umsetzung von **4b** mit Bleitetraacetat sollte durch einen konzertierten, heterolytischen Zerfall des Blei(IV)-Salzes von **4b** über ein hydrolyseempfindliches Imin das gewünschte Dispiroketon **8** entstehen<sup>15)</sup>. Das ist überraschenderweise aber nicht der Fall. Die oxidative Decarboxylierung ergab als Abbauprodukte das Lactam **5**, das Nitril **6** und das *N*-Chlorimin **7** in Ausbeuten von 53, 36 bzw. 2.5% (Abb. 1). Die Konstitutionen des Lactams **5** und des Nitrils **6** wurden aus mechanistischen Überlegungen unter Zuhilfenahme der Spektren abgeleitet, die charakteristischen <sup>13</sup>C-Daten<sup>16)</sup> sind in Abb. 1 angegeben. Größere Schwierigkeiten traten bei der Konstitutionszuordnung des *N*-Chlorimins **7** auf. Gegen die Formulierung **7** sprachen zunächst auch Literaturangaben<sup>17-21)</sup>, wonach aliphatische *N*-Chlorimine sehr instabile, hydrolyseempfindliche Verbindungen sind. Durch eine Variation der ursprünglichen Reaktionsbedingungen wurde diese Verbindung dann sehr viel besser zugänglich. Der Bleitetraacetat-Abbau von Carbonsäuren wird in vielen Fällen durch Pyridin katalysiert<sup>15a)</sup>. Die oxidative Decarboxylierung der Aminosäuren **4b/4d** in Gegenwart von Pyridin ergab hier in hoher Ausbeute die entsprechenden *N*-Chlorimine; das Lactam **5** und das Nitril

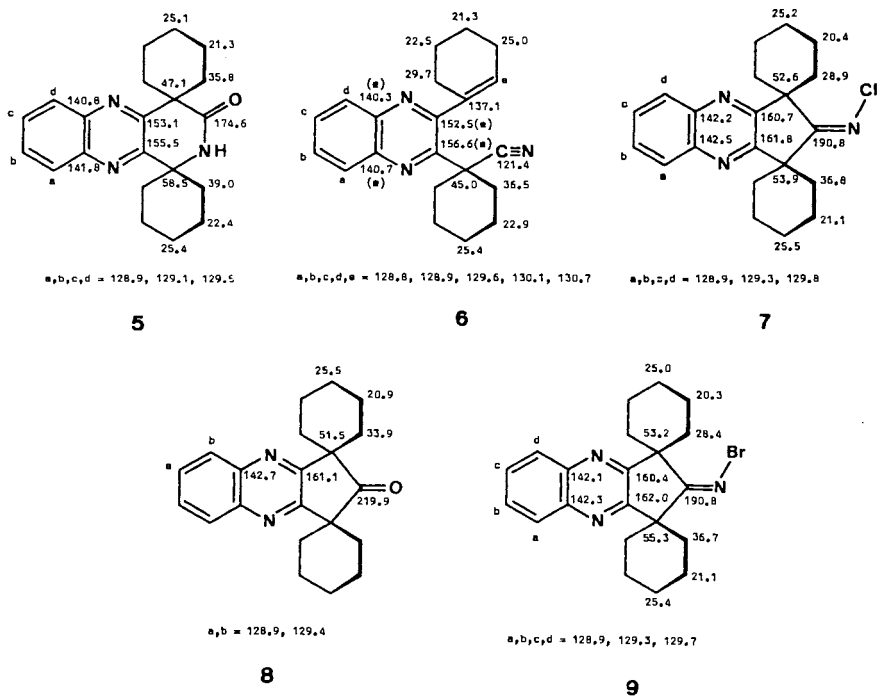
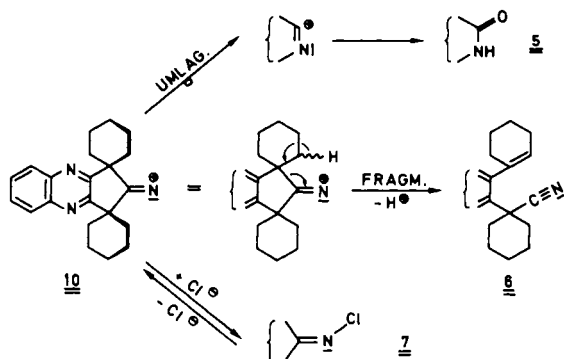


Abb. 1. Konstitutionen der Abbauprodukte **5**, **6**, **7** und **9** und des Ketons **8** mit Angabe der <sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>). Alle Signale zeigen in den „off-resonance“-Spektren die jeweils geforderte Multiplizität. Zuordnungen mit „\*“ sind unsicher. Signallagen a, b, c . . . usw. sind nicht zugeordnet

6 bzw. deren Dimethylverbindungen wurden nicht mehr gebildet. Die IR-Spektren der beiden Chinoxalin-*N*-chlorimine zeigen nur sehr schwache und außerdem breite C=N-Banden, die allerdings im für *N*-Chlorimine erwarteten Bereich liegen<sup>18a,21)</sup>. Die in der Literatur ebenfalls angeführte N-Cl-Schwingung<sup>21)</sup> wird lagerichtig hier bei 680 bzw. 675/670 cm<sup>-1</sup> gefunden. Der massenspektrometrische Zerfall erfolgt durch Abspaltung von Cl und daran anschließend von C<sub>4</sub>-Einheiten der Spirocyclohexanringe. Im <sup>13</sup>C-Spektrum (Abb. 1) von 7 absorbieren die bezogen auf die *N*-Chlorimino-Gruppe *syn*-ständigen C-Atome in Analogie zum sterischen  $\gamma$ -Effekt bei höherem Feld<sup>22)</sup>. Die stärkste *van der Waals*-Abstoßung erfolgt nach Modellbetrachtungen zwischen dem Cl und den  $\delta$ -*syn*-ständigen C-Atomen der Spiroringe, erwartungsgemäß ist deshalb auch die Differenz der chemischen Verschiebungen für die entsprechenden  $\delta$ -C-Atome am größten ( $\Delta\delta(\textit{anti-syn}) = 7.9$  ppm). Entgegen den Erwartungen sind die farblosen, kristallinen *N*-Chlorimine stabile Verbindungen, durch Hydrolyse konnte das *N*-Chlorimin 7 jedoch in die entsprechende Carbonylverbindung 8 übergeführt werden. Im <sup>13</sup>C-Spektrum des so erhältlichen Dispiroketons 8 entsprechen die chemischen Verschiebungen recht genau den berechenbaren Werten<sup>16b)</sup>. Mit der Darstellung des Ketons 8 ist das Problem des oxidativen Blei(IV)-Abbaus von 5(4*H*)-Oxazolonen über die entsprechenden Aminosäuren grundsätzlich gelöst. Als Zwischenprodukte treten dabei stabile aliphatische *N*-Chlorimine auf.

### Mechanismus der oxidativen Decarboxylierung

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung der drei Abbauprodukte 5, 6 und 7 läßt sich über das Nitrenium-Kation 10<sup>23)</sup> formulieren, das aus einem als Zwischenprodukt entstandenen Imin in einem nachfolgenden Reaktionsschritt mit einem zweiten Mol Bleitetraacetat<sup>24)</sup> gebildet werden kann. Das Kation 10 hat nun drei Möglichkeiten zur Abreaktion (Schema 1):



Schema 1. Bildung der drei Reaktionsprodukte 5, 6 und 7 aus dem Nitrenium-Ion 10

1. Eine Umlagerung führt unter nachfolgender Wasseranlagerung zum Lactam 5 (*Beckmann*-Umlagerung)<sup>20,23b)</sup>.

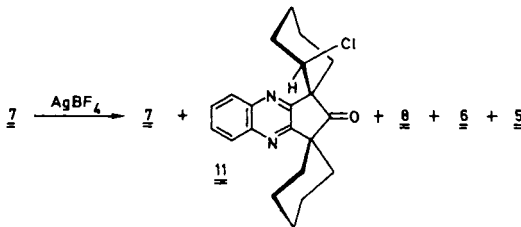
2. Die Stabilisierung durch Abspaltung eines Protons führt unter Fragmentierung zum Nitril 6<sup>23b,c)</sup>. Vergleichbar damit ist die Bildung von Nitrilen beim Abbau sekun-

därer Aminosäuren mit NBS<sup>12</sup>); dabei erfolgt allerdings keine Fragmentierung, da ein  $\alpha$ -ständiges H-Atom abgespalten werden kann<sup>25</sup>).

3. Rekombination mit einem Chlorid-Ion des Aminosäure-hydrochlorids führt zum *N*-Chlorimin **7**, das in Gegenwart von Pyridin ausschließlich gebildet wird. Eine Ursache dafür könnte eine Stabilisierung von **10** durch Pyridin sein. In Übereinstimmung damit geht die Ausbeute an **7** beim Ersatz von Pyridin gegen Pyridin-hydrochlorid drastisch zurück.

### Beckmann-Umlagerung des *N*-Chlorimins **7**

Die nach Schema 1 mögliche Abspaltung eines Chlorid-Ions aus dem *N*-Chlorimin **7** und die nachfolgende Umlagerung des Nitrenium-Ions **10** beinhalten insgesamt eine *Beckmann*-Umlagerung von **7** zum Lactam **5**; eine entsprechende, durch Silbertetrafluoroborat katalysierte Umlagerung aromatischer *N*-Chlorimine ist in der Literatur beschrieben<sup>20</sup>. Zur Absicherung der hier angegebenen Konstitutionen wurde die *Beckmann*-Umlagerung von **7** in siedendem Dioxan/Wasser durchgeführt, wobei insgesamt fünf Verbindungen isoliert wurden. Hauptprodukt ist wie erwartet das Lactam **5**, als ein Nebenprodukt entsteht hier ebenfalls durch die oben angegebene Fragmentierung (*Beckmann*-Umlagerung 2. Art)<sup>23b</sup>) das Nitril **6**; ein weiteres Nebenprodukt ist das Keton **8**, das durch Hydrolyse des eingesetzten *N*-Chlorimins **7** entsteht. Überraschend ist die Isolierung von geringen Mengen Ausgangsmaterial, wodurch die unerwartet hohe Stabilität des *N*-Chlorimins **7** dokumentiert wird. Bei der fünften Substanz handelt es sich um ein dem Keton **8** entsprechendes Chlorketon **11** mit einem axialen Chlor in Nachbarstellung zum Spiro-C-Atom<sup>26</sup>. Die angegebene Konstitution ist in Übereinstimmung mit der möglichen Bildung dieses Produktes durch eine intramolekulare, radikalische Chlorierung einer sterisch günstigen, der N-Cl-Bindung benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe in axialer Position; eine nachfolgende Hydrolyse ergibt dann das Chlorketon **11**. Vergleichbare, intermolekulare Halogenierungen mit aromatischen *N*-Chloriminen wurden beschrieben<sup>27</sup>).



### Darstellung des *N*-Bromimins **9** durch NBS-Abbau von **4b**

Aminosäuren mit  $\alpha$ -ständigen H-Atomen ergeben beim NBS-Abbau Nitrile<sup>12</sup>). Eine vergleichbare Fragmentierungsreaktion ergab hier beim Bleitetraacetat-Abbau der Dispiroaminosäure **4b** u. a. ebenfalls ein Nitril; es lag deshalb nahe, auch hier als Abbaureagens NBS einzusetzen. Als Ergebnis des NBS-Abbaus wurde in diesem Fall das *N*-Bromimin **9** isoliert. Obwohl in die Reaktion das Hydrochlorid der Aminosäure eingesetzt wird, läßt sich im Massenspektrum von **9** kein *N*-Chlorimin nachweisen. Der

Abbau verläuft hier deshalb wahrscheinlich über eine primäre *N*-Bromierung<sup>3,11,21b)</sup> der Aminosäure und nicht wie im vorhergehenden Fall über ein Nitrenium-Ion. Im <sup>13</sup>C-Spektrum von **9** (Abb. 1) überrascht die chemische Verschiebung des Imin-C-Atoms bei  $\delta = 190.8$ , die sich nicht von der des *N*-Chlorimins unterscheidet; erwartungsgemäß sind auch die übrigen Werte nicht sehr verschieden. Herausragend ist die große Stabilität von **9**, die der des *N*-Chlorimins **7** entspricht. In der Literatur sind lediglich zwei relativ thermolabile und hydrolyseempfindliche aromatische *N*-Bromimine beschrieben<sup>27-29)</sup>, stabile aliphatische *N*-Bromimine wurden bisher nicht dargestellt<sup>21a)</sup>.

## Literaturübersicht zur Darstellung von *N*-Haloimininen

Zur Darstellung von *N*-Haloimininen waren bisher die folgenden drei Methoden bekannt:

### 1. *N*-Chlorketimine aus Ketiminen

Durch Umsetzung von Imin-hydrochloriden mit Hypochlorit wurden von *Peterson*<sup>30)</sup> die ersten aromatischen *N*-Chlorimine dargestellt. Später wurden anstelle der Imin-hydrochloride<sup>20,28,29)</sup> auch freie Imine<sup>20,27)</sup> oder *Grignard*-Verbindungen<sup>19)</sup> eingesetzt. Wäßriges Hypochlorit<sup>20,27-29)</sup> kann durch *tert*-Butylhypochlorit<sup>19)</sup> bzw. zur Darstellung von aromatischen *N*-Bromimininen durch wäßriges Hypobromit<sup>27-29)</sup> ersetzt werden.

### 2. *N*-Chloraldimine aus Aldehyden

Die Kondensation von Chloramin mit Aldehyden führt zu den alkaliempfindlichen *N*-Chloraldimininen<sup>17)</sup>. Die entsprechende Umsetzung mit Ketonen ist bis auf eine Ausnahme<sup>18c,31)</sup> nicht bekannt.

### 3. *N*-Chlorketimine aus *N,N*-Dichloraminen<sup>32)</sup>

Durch Dehydrohalogenierung des entsprechenden *N,N*-Dichloramins wurde das *N*-Chlorimin des Cyclohexanons erhalten<sup>18a,b)</sup>. In einer neueren Arbeit konnten unter Ausnutzung des Phasentransfer-Prinzips einige aliphatische *N*-Chlorimine über *N,N*-Dichloramine als instabile und hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten dargestellt werden<sup>21)</sup>.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für Personal- und Sachmittel und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, Fräulein *B. Wendländer* für ihre sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel (KG)-Aluminiumfolien Woelm F 254/366. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Tottoli oder Kofler-Heizmikroskop (Angabe „K“). – UV-Spektren: Zeiss RPQ 20 A. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421, Messung in KBr-Preßlingen. Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: Schwach (w), mittel (m), stark (s); scharf (sh), breit (b), Schulter (Sch). – NMR-Spektren: Varian A-60, EM-360 und EM-390 (<sup>1</sup>H-Resonanz); Bruker HX-90-R (<sup>13</sup>C-Resonanz). Chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten mit TMS als innerem Standard. – Massenspektren: Atlas CH-4, Messungen bei 70 eV; metastabile Peaks:  $m^* = m_2^2/m_1$  ( $m_1 \rightarrow m_2$ ). – Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien I. Beetz, Kronach, und M. Beller, Göttingen. – Molmassen: Mechrolab Dampfdruck-Osmometer 301 A.

1. 2'''-Phenyltrispiro[bicyclohexan-1,1':1',3''(2''H)-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-2'',4'''-(5'''H)-oxazol]-5'''-on (**3a**)

a) *Kondensation von o-Phenylendiamin mit dem Diketon-oxazolone 1b*: 380 mg (1.00 mmol) **1b** und 325 mg (3.00 mmol) *o*-Phenylendiamin wurden unter Rühren 12 h in 60 ml Ethanol und 1 ml Essigsäure unter Rückfluß erhitzt. Das Ethanol wurde danach zur Hälfte abdestilliert, wobei **3a** in annähernd farblosen Kristallen vom Schmp. 263–267 °C ausfiel; Ausb. 394 mg (87%). Nach Reinigung durch Filtration mit Benzol über KG und Kristallisation aus Chloroform/Ether wurden farblose Prismen vom Schmp. 263–267 °C bzw. 230–255 °C (K, Phasenumwandlung bei langsamem Aufheizen) erhalten.

b) *Kondensation von o-Phenylendiamin mit dem Photodimeren 1a*: 4.83 g (10.0 mmol) **1a** und 4.32 g (40.0 mmol) *o*-Phenylendiamin wurden wie unter a) 24 h in 350 ml Ethanol und 10 ml Essigsäure umgesetzt; Ausb. 4.12 g (91%) **3a** als schwach hellgelbe Kristalle vom Schmp. 263–267 °C; nach Umkristallisation 4.03 g (89%) **3a**, Farbe und Schmp. unverändert. Identisch mit den unter a) erhaltenen Kristallen nach DC, Schmp. und IR. – DC: Benzol; **3a**:  $R_F = 0.60$ , **1b**: 0.45, **1a**: 0.22. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 323 (4.06), 315 (3.97, Sch), 246 nm (4.54). – IR (KBr): 1840 (w) und 1808 (s) (Oxazolone-CO), 1650 (Oxazolone-C=N), 1575, 1490, 1465 und 1447  $\text{cm}^{-1}$  (4 Banden, w–m). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1–2.5$  (m, 20H, 10  $\text{CH}_2$ ), 7.45–7.8 (AA'BB' und AA'BB'C, 5H, Aromaten-H), 7.95–8.25 (AA'BB' und AA'BB'C, 4H, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 451$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 423 (17%, M – CO), 396 (6%, M –  $\text{C}_4\text{H}_7$ ), 318 (10%, M – PhCO), 303 (7%, M – PhCONH), 105 (37%);  $m^* = 397–398$  (451  $\rightarrow$  423), 347–348 (451  $\rightarrow$  396).

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$  (451.6) Ber. C 77.14 H 6.47 N 9.30 Gef. C 77.10 H 6.37 N 9.15

2. 6'',7''-Dimethyl-2''-phenyltrispiro[bicyclohexan-1,1'':1',3''(2''H)-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-2'',4''(5''H)-oxazolol]-5'''-on (**3c**)

a) *Kondensation von 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin mit 1b*: 380 mg (1.00 mmol) **1b** und 410 mg (3.00 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin wurden wie unter 1 a) umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 418 mg (87%) **3c** als farblose Kristalle vom Schmp. 194–195 °C, nach Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol farblose klare Prismen vom Schmp. 197–199 °C (K).

b) *Kondensation von 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin mit 1a*: 965 mg (2.00 mmol) **1a** und 1.10 g (8.0 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin wurden wie unter 1 b) umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 387 mg (81%) **3c** (nach Schmp., DC, IR) als annähernd farblose Kristalle. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 330 (4.00), 251 nm (4.51). – IR (KBr): 1800 (Oxazolone-CO), 1647 (Oxazolone-C=N), 1576, 1493, 1449  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1–2.5$  (m, 20H, 10  $\text{CH}_2$ ), 2.48 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ -Aromat), 7.45–7.65 (AA'BB'C, 3H, Phenyl-H), 7.87 (s, 2H, Chinoxalin-H), 8.0–8.25 (AA'BB'C, 2H, Phenyl-H). – MS:  $m/e = 479$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 451 (12%, M – CO), 424 (5%, M –  $\text{C}_4\text{H}_7$ ), 346 (9%, M – PhCO), 331 (7%, M – PhCONH), 105 (23%);  $m^* = 424–425$  (479  $\rightarrow$  451).

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$  (479.6) Ber. C 77.63 H 6.94 N 8.76 Gef. C 77.54 H 6.91 N 8.94

3. 2'',6'',7''-Trimethyltrispiro[bicyclohexan-1,1'':1',3''(2''H)-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-2'',4''(5''H)-oxazolol]-5'''-on (**3b**): 215 mg (0.50 mmol) **4d** wurden in 5 ml Acetanhydrid suspendiert und 2 h auf 140 °C erhitzt. Die klare Lösung wurde danach i. Vak. zur Trockne eingengt und ergab 197 mg eines gelblichweißen Rückstandes; nach Kristallisation aus Chloroform/Methanol 175 mg (84%) annähernd farblose Kristalle vom Schmp. 171–172 °C. Eine nachfolgende Reinigung über KG mit Benzol und Kristallisation lieferte farblose derbe Prismen vom Schmp. 174–175 °C. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 329 (4.12), 249.5 (4.49), 245.5 nm (4.49). – IR (KBr): 1855 (w), 1805 (s) und 1780 (m) (Oxazolone-CO), 1675 (Oxazolone-C=N), 1485, 1445, 1330  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.3–2.5$  (m, 20H, 10  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -Oxazolone), 2.47 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ -Aromat), 7.84 (s, 2H, Chinoxalin-H). – MS:  $m/e = 417$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 389

(15%, M - CO), 374 (4%, 389 - CH<sub>3</sub>), 362 (6%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 346 (7%, 389 - CH<sub>3</sub>CO), 332 (7%, 389 - CH<sub>3</sub>CON); *m*\* = 363 - 364 (417 → 389), 314 (417 → 362).

C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (417.6) Ber. C 74.79 H 7.48 N 10.06 Gef. C 74.61 H 7.47 N 10.08

4. 2'-Aminodispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-carbonsäure-hydrochlorid (**4b**): 2.26 g (5.0 mmol) **3a** wurden unter Rühren in 150 ml konz. Salzsäure/Eisessig (2/1) 10 h auf Rückflußtemp. erhitzt. Zunächst entstand eine hellgelbe klare Lösung; nach etwa einer Stunde eine feinkristalline dicke Suspension. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die Nadeln abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und über KOH getrocknet: 1.99 g (94%, bezogen auf M = 424.5) feine farblose Nadeln der Modifikation A<sup>2)</sup> des Aminosäure-hydrochlorids **4b**. Die Kristalle sind gut löslich in Trifluoressigsäure, mäßig löslich in warmer konz. Salzsäure, in heißer 2 N NaOH, in DMSO oder in Methanol und unlöslich in Pyridin oder Wasser. - Schmp. uncharakteristisch, 322 - 324 °C (K, Zers., vorher Phasenumwandlung). - UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 322 (3.83), 312 (3.75), 243.5 (4.29), 240 (4.32), 237 nm (4.21, Sch). - IR (Modifikation A, KBr): 3500 - 2500 (Trog, stark strukturiert), 2000 - 1800 (flacher Trog), 1700 (m, b), 1590 (m), 1515 (s, b), 1445 (m, sh), 1365 cm<sup>-1</sup> (m, sh). - <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.5 - 3.0 (m mit Maxima bei 1.93 und 2.50, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 8.15 - 8.75 (AA'BB', 4H, Aromaten-H), 11.4 (s, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H). - MS: *m/e* = 365 (26%, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> = M<sup>+</sup>), 321 (90%, M - CO<sub>2</sub>), 320 (100%, M - CO<sub>2</sub>H), 278 (19%, 321 - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 265 (86%, 321 - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>); *m*\* = 282 - 283 (365 → 321), 218 - 220 (321 → 265).

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · HCl · 1.25 H<sub>2</sub>O (Modifikation A, M = 424.5)

Ber. C 62.25 H 7.24 Cl 8.35 N 9.90

Gef. C 62.02 H 7.11 Cl 8.61 N 10.00

(Mittelwerte aus zwei Doppelbestimmungen: Beller/Beetz)

5. 2'-Amino-6',7'-dimethyldispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-carbonsäure-hydrochlorid (**4d**): Eine Suspension von 2.40 g (5.0 mmol) **3c** in 150 ml konz. Salzsäure/Eisessig (2/1) wurde unter Rühren 6 h auf Rückflußtemp. erhitzt. Die so erhaltene Lösung wurde im Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, wobei **4d** in feinen farblosen Nadeln der Modifikation A<sup>2)</sup> ausfiel, die abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und über KOH getrocknet wurden: 2.19 g (96%, bezogen auf M = 457.0). - Die Kristalle sind gut löslich in Trifluoressigsäure oder warmer konz. Salzsäure und schwer löslich in heißem DMSO, DMF, Eisessig, Pyridin oder 2 N NaOH. - Schmp. uncharakteristisch, ≈ 325 °C (K, Zers.). - IR (Modifikation A, KBr): 3500 - 2500 (Trog, stark strukturiert), 2000 - 1900 (flacher Trog), 1730 - 1700 (m), 1630 - 1590 (m), 1540 - 1510 (s), 1450 cm<sup>-1</sup> (m, sh). - <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.5 - 2.7 (m mit Maxima bei 1.90 und 2.45, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 2.70 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>-Aromat), 8.32 (s, 2H, Aromaten-H), 11.4 (s, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H). - MS: *m/e* = 393 (6%, C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> = M<sup>+</sup>), 349 (28%, M - CO<sub>2</sub>), 348 (37%, M - CO<sub>2</sub>H), 347 (51%, M - H<sub>2</sub>O - CO), 319 (6%, 349 - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 306 (9%, 349 - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 293 (100%, 349 - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 238 (9%, 293 - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); *m*\* = 310 - 311 (393 → 349), 246 - 247 (349 → 293).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · HCl · H<sub>2</sub>O (Modifikation A, M = 457.0)

Ber. C 63.08 H 7.72 Cl 9.19 N 7.76

Gef. C 63.15 H 7.49 Cl 9.11 N 7.82

(Doppelbestimmungen: Beller/Beetz)

6. Oxidative Decarboxylierung des Aminosäure-hydrochlorids **4b** mit Bleitetraacetat/Eisessig: 804 mg (2.0 mmol) **4b** wurden in 60 ml reiner Essigsäure und 4 Tropfen Acetanhydrid suspendiert und nach Zugabe von 2.64 g (6.0 mmol) Bleitetraacetat 5 d bei Raumtemp. unter N<sub>2</sub> gerührt. Nach Zersetzung mit Ethylenglycol wurde wie üblich durch Extraktion mit Chloroform aufgearbeitet: 720 mg eines farblosen Öls, das langsam durchkristallisierte. Dieses Rohprodukt



wurde anschließend mit 30 ml Ether gerührt, die ausgefallenen Kristalle des Lactams **5** wurden abgesaugt und aus Chloroform/Methanol umkristallisiert: 248 mg (37%) **5** vom Schmp. 221–222 °C. Die Mutterlauge wurde gemeinsam mit der verbliebenen etherischen Lösung an KG (0.06–0.2 mm) mit Chloroform chromatographiert.

1. *Fraktion*: 18 mg (2.5%) *N*-Chlorimin **7** (nach DC- und IR-Spektren-Vergleich) als farblose Nadeln vom Schmp. 167–167.5 °C (aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH). Die präp. Darstellung von **7** erfolgt besser wie unter 7a) beschrieben (physik. Daten von **7** s. dort).

2. *Fraktion*: 1-[3-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-chinoxaliny]cyclohexanarbonitril (**6**): 287 mg (45%) **6** als farbloses, teilkristallines Öl, das sich beim Umkristallisieren leicht wieder ölig abscheidet. Langsame Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol ergab schließlich 230 mg (36%) leicht gelblicher Kristalle vom Schmp. 90–100 °C. Durch langsames Eindunsten einer etherischen Lösung wurde daraus analysenreines **6** in Form farbloser, durchsichtiger Nadeln vom Schmp. 100–105 °C (K) erhalten. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 237 (4.45), 240 (4.44), 311 (3.64, Sch), 323 nm (3.74). – IR (KBr): 3020 (w, sh, =CH-Valenz), 2220 (w, sh, C≡N), 1653 (w, b, C=C), 1605 (w), 1540 (w, b), 1470, 1445, 1425 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ≈ 1.3–2.7 (m, 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 5.92 („sept“, 1H, –C=CH), 7.7 und 8.05 (ABCD, 4H, 6-H/7-H und 5-H/8-H vom Chinoxalin); durch Doppelresonanz ergab sich für den 1-Cyclohexen-1-yl-Teil:  $\delta$  = 2.1 (*J*<sub>2,3</sub> = 4 Hz, 3-H), 2.5 (*J*<sub>2,6</sub> = 2 Hz, 6-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Abb. 1. – MS: *m/e* = 317 (100%, M<sup>+</sup>), 289 (6%, M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 274 (9%, M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 263 (28%, M – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> (317.4) Ber. C 79.46 H 7.30 N 13.24 Gef. C 79.45 H 7.44 N 13.05  
Molmasse 319 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

3. *Fraktion*: Dispiro[cyclohexan-1,1'(4'H)-pyrido[3,4-b]chinoxalin-4',1''-cyclohexan]-3'(2'H)-on (**5**): 107 mg (16%) **5** als farblose Kristalle vom Schmp. 221–222 °C bzw. 221–222.5 °C (K, aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH), Gesamtausbeute damit 355 mg (53%). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 237 (4.34), 315 (3.77, Sch), 324 nm (3.87). – IR (KBr): 3215 und 3080 (NH, Lactam), 1652 und 1645 (Amid I), 1545 (w), 757 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.4–3.4 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 7.0 (s, *w*<sub>1/2</sub> = 5 Hz, 1H, austauschbar mit D<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D, Lactam-H), 7.7 und 8.0 (ABCD, 4H, 7'-H/8'-H und 6'-H/9'-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Abb. 1. – MS: *m/e* = 335 (100%, M<sup>+</sup>), 306 (2%, M – HCO), 292 (15%, M – CONH oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 281 (27%, M – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 238 (7%, 281 – CONH oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); *m\** = 254–255 (335 → 292), 235–236 (335 → 281), 201–202 (281 → 238).

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O (335.5) Ber. C 75.19 H 7.51 N 12.53 Gef. C 75.14 H 7.71 N 12.65

7. *Oxidative Decarboxylierung der Aminosäure-hydrochloride 4b und 4d mit Bleitetraacetat/ Eisessig/Pyridin*

a) Dispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2-chlorimin (**7**): 402 mg (1.0 mmol) **4b** wurden in 30 ml reiner Essigsäure, 2 Tropfen Acetanhydrid und 1 ml Pyridin suspendiert und mit 1.32 g (3.0 mmol) Bleitetraacetat wie unter 6) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet: 368 mg eines einheitlichen (DC), farblosen, kristallinen Rohproduktes; nach Kristallisation aus Chloroform/Ethanol insgesamt 266 mg (75%) reines **7** in zwei Fraktionen mit Schmp. von 168–171 °C und 171–177 °C. Bei mehrfacher Wiederholung des Abbaus (max. Ausbeute 79% reines **7**) wurde stets ein Gemisch aus zwei verschiedenen Kristallformen mit sehr ähnlichen IR-Spektren erhalten<sup>2</sup>: Modifikation A, Nadelbüschel, Schmp. ≈ 155–165 °C (K) bzw. Modifikation B, Prismen, Schmp. 170–173 °C (K). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 (4.22), 246 (4.14), 314 (3.83), 327 nm (3.96). – IR (Modifikation A, KBr): 1605 (w, b, C=N), 1560 (w), 1487, 1453, 1438, 680 cm<sup>-1</sup> (N–Cl); (CHCl<sub>3</sub>): 1600 cm<sup>-1</sup> (w, b, C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.4–2.1 (m, 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 2.3–3.5 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 7.65 und 8.05 (ABCD, 4H, 6'-H/7'-H und 5'-H/8'-H). – <sup>13</sup>C-NMR: Abb. 1. – MS: *m/e* = 355 (10.8%, M<sup>+</sup> + 2), 353

(33.6%, M<sup>+</sup>), 319 (36%, M - Cl + H), 318 (100%, M - Cl), 298 (10%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 265 (41%, 319 - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 264 (35%, 318 - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>); m\* = 284 - 288 (355 → 318, 353 → 318).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>ClN<sub>3</sub> (353.9) Ber. C 71.27 H 6.84 Cl 10.02 N 11.87

Gef. C 71.08 H 6.75 Cl 10.33 N 11.61

Molmasse 359 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

b) 6',7'-Dimethyldispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-chlorimin: 430 mg (1.0 mmol) **4d** wurden in 60 ml reiner Essigsäure, 2 Tropfen Acetanhydrid und 1 ml Pyridin suspendiert und mit 1.32 g (3.0 mmol) Bleitetraacetat 6 h bei 60°C unter N<sub>2</sub> gerührt: 404 mg eines farblosen, teilkristallinen Rohproduktes; nach Kristallisation aus Chloroform/Ethanol 294 mg (77%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 179 - 180°C (Zers.). - UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 243 (4.36, Sch), 246 (4.40), 250 (4.39), 332 nm (4.12). - IR (KBr): 1610 (w, b, C=N), 1550 (w), 1483, 1442 (b), 1330, 675 und 670 cm<sup>-1</sup> (N-Cl). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4 - 2.1 (m, 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 2.3 - 3.4 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 7.88 (s, w<sub>1/2</sub> = 3 Hz, 2H, Aromaten-H). - MS: m/e = 383 (2.6%, M<sup>+</sup> + 2), 381 (7.4%, M<sup>+</sup>), 347 (66%, M - Cl + H), 346 (26%, M - Cl), 293 (100%, 347 - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 292 (32%, 347 - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> oder 346 - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>); m\* = 247 - 248 (347 → 293).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>3</sub> (382.0) Ber. C 72.33 H 7.39 Cl 9.28 N 11.00

Gef. C 72.00 H 7.29 Cl 9.77 N 10.72

Molmasse 383 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

8. Dispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-on (**8**): 354 mg (1.00 mmol) **7** wurden in 60 ml Ethanol und 5 ml konz. Salzsäure 2 h bei 80°C gerührt und ergaben nach Aufarbeitung 327 mg eines einheitlichen (DC) Rohproduktes; nach Umkristallisation aus Ether 291 mg (91%) **8** als farblose, derbe Prismen vom Schmp. 173 - 175°C. - UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 237.5 (4.13, Sch), 241 (4.27), 244.5 (4.29), 314 (3.79), 324 nm (3.88). - IR (KBr): 1740 und 1730 (Fünfring-Keton), 1563, 1490, 1455, 1442, 762 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 (m, w<sub>1/2</sub> = 5 Hz, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 7.8 und 8.1 (AA'BB', 4H, 6'-H/7'-H und 5'-H/8'-H). - <sup>13</sup>C-NMR: Abb. 1. - MS: m/e = 320 (100%, M<sup>+</sup>), 292 (4%, M - CO), 279 (5%, M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 266 (70%, M - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 265 (73%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (320.4) Ber. C 78.72 H 7.55 N 8.74 Gef. C 78.91 H 7.48 N 8.75

9. Beckmann-Umlagerung des N-Chlorimins **7**: 354 mg (1.00 mmol) **7** wurden in 20 ml Dioxan unter Erwärmen gelöst und bei Rückflußtemp. in eine gerührte Lösung von 390 mg (2.0 mmol) Silbertetrafluorborat in 60 ml Dioxan/Wasser (3/1) eingetropfelt. Die graugrüne Suspension wurde noch 3 h unter Rückfluß gerührt und danach aufgearbeitet: 434 mg eines gelben, kristallinen Rohproduktes, das durch präp. Schichtchromatographie (Kieselgel 60 PF<sub>254+366</sub>, Merck; zweimal mit Benzol entwickelt; Substanzbänder mit Aceton eluiert) aufgetrennt wurde.

1. Zone: 8 mg (2%) Ausgangsmaterial **7** in feinen farblosen Kristallen nach Anreiben mit Methanol. Identifiziert durch Vergleich von Schmp., DC und IR mit dem unter 7a) beschriebenen Präparat.

2. Zone: rel-(1R,2S)-2-Chlordispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-on (**11**): 21 mg (6%) **11** als farblose Prismen vom Schmp. 242 - 244°C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH). - UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 238 (4.07, Sch), 241 (4.20), 245 (4.19), 315 (3.68), 325 nm (3.77). - IR (KBr): 1738 (Fünfring-Keton), 1560, 1485, 1452, 1440, 763, 723 cm<sup>-1</sup> (C-Cl). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 - 2.7 (m, 18H, 9 CH<sub>2</sub>), 5.03 (m, 1H, -CH-Cl)<sup>26</sup>, 7.7 und 8.1 (ABCD, 4H, 6'-H/7'-H und 5'-H/8'-H). - MS: m/e = 356 (35%, M<sup>+</sup> + 2), 354 (100%, M<sup>+</sup>), 319 (83%, M - Cl), 300 (44%, M - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>), 299 (36%, M - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 265 (48%, 319 - C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O (354.9) Ber. C 71.08 H 6.53 Cl 9.99 Gef. C 70.85 H 6.65 Cl 10.38

3. Zone: 13 mg (4%) Keton **8** als farblose Prismen (aus Ether). Identifiziert durch Vergleich von Schmp., DC und IR.

4. Zone: 39 mg (12%) Nitril **6** als hellgelbes, teilkristallines Harz. Identifiziert durch DC- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich. Kristallisation der NMR-Probe aus Ether/Pentan ergab 16 mg (5%) **6** in Form großer, farbloser Nadeln vom Schmp. 96–100°C.

5. Zone: 145 mg (43%) Lactam **5** als farblose Kristalle vom Schmp. 222°C (aus  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ). Identifiziert durch Vergleich von Schmp., DC und IR.

10. *Dispiro[cyclohexan-1,1'-[1H]cyclopenta[b]chinoxalin-3'(2'H),1''-cyclohexan]-2'-bromimin* (**9**): 402 mg (1.0 mmol) **4b** wurden in 50 ml Pyridin/Wasser (1/1) bei Raumtemp. suspendiert und nach Zugabe von 445 mg (2.5 mmol) NBS 4 h gerührt. Die Aufarbeitung der zunehmend dünnflüssiger werdenden hellgelben Suspension erfolgte durch Eingießen in 1 N HCl und nachfolgende Chloroform-Extraktion: 447 mg hellgelbe Kristalle, die nach DC-Untersuchungen kein Nitril **6** oder Keton **8** enthielten. Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol ergab 259 mg (65%) kleine hellgelbe Kristalle vom Schmp. 135–136°C mit einer Spur Verunreinigung (DC). Chromatographisch reines **9** wurde daraus durch schnelle Filtration einer benzolischen Lösung über KG 60 (Merck) und Kristallisation aus Chloroform/Ethanol oder Ether erhalten: feine, annähernd farblose Kristalle vom Schmp. 135–136.5°C (Zers.). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 (4.33, Sch), 241 (4.36), 245 (4.29, Sch), 314 (4.00), 327 nm (4.13). – IR (KBr): 1595 (w, b, C=N), 1555 (w), 1490, 1453, 1440, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.4–2.1 (m, 16H, 8  $\text{CH}_2$ ), 2.3–3.5 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.7 und 8.1 (ABCD, 4H, 6'-H/7'-H und 5'-H/8'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Abb. 1. – MS:  $m/e$  = 399 (15.4%,  $\text{M}^+ + 2$ ), 397 (17.1%,  $\text{M}^+$ ), 345 (7%,  $\text{M} + 2 - \text{C}_4\text{H}_6$ ), 343 (7%,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6$ ), 319 (81%,  $\text{M} - \text{Br} + \text{H}$ ), 318 (87%,  $\text{M} - \text{Br}$ ), 265 (100%, 319 –  $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 264 (36%, 318 –  $\text{C}_4\text{H}_6$ ); 353 (<0.15%,  $\text{M}^+$  vom Chlorimin **7**);  $m^*$  = 219–221 (319 → 265, 318 → 264).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrN}_3$  (398.4) Ber. C 63.32 H 6.07 Br 20.06 N 10.55

Gef. C 63.56 H 6.17 Br 19.98 N 10.36

Molmasse 401 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

*Hydrolyse von 9*: 40 mg (0.1 mmol) **9** wurden wie unter **8**) mit EtOH/HCl hydrolysiert und ergaben nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Ether 26 mg (81%) Keton **8** (DC, Schmp. und IR).

- 1) S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2461; **1980**, 593.
- 2) S. Mohr, Habilitationsschrift, Univ. Kiel 1980.
- 3) R. Filler, *Chem. Rev.* **63**, 21 (1963).
- 4) G. Lucente, F. Pinnen und G. Zanotti, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3155.
- 5) R. Criegee, *Angew. Chem.* **53**, 321 (1940); R. Lohmar und W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 493 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 450 (1978).
- 6) H. L. Slates, D. Taub, C. H. Kuo und N. L. Wendler, *J. Org. Chem.* **29**, 1424 (1964).
- 7) L. Canonica, B. Danieli, P. Manitto und G. Russo, *Gazz. Chim. Ital.* **100**, 1026 (1970); S. Mohr, *Angew. Chem.*, Manuskript eingereicht.
- 8) S. Mohr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) **4a** und **4c** kristallisieren in mehreren Modifikationen vorzugsweise mit Lösungsmittel: **4a**, **4a** · MeOH, **4a** · Pyridin, **4a** · DMSO; **4c** · 1/2 Et<sub>2</sub>O, **4c** · MeOH, **4c** · Pyridin, **4c** · DMSO; Lit. 2, 8).
- 10) W. Dasch, Diplomarbeit, Univ. Kiel 1977.
- 11) A. Ahmad, *J. Math. Sci.* **1**, 1 (1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 81736n (1975)].
- 12) G. W. Stevenson und J. M. Luck, *J. Biol. Chem.* **236**, 715 (1961).
- 13) R. T. Adams und C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4260 (1951); R. A. Gray, *Arch. Biochem. Biophys.* **81**, 480 (1959); E. E. van Tamselen, V. B. Haarstad und R. L. Orvis, *Tetrahedron* **24**, 687 (1968); S. Yamada und S. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 997.

- 14) R. Criegee in Oxidation in Organic Chemistry, Part A (K. B. Wiberg), S. 277, 356, Academic Press, New York 1965.
- 15) 15a) R. A. Sheldon und J. K. Kochi in Org. React. (W. G. Dauben et al.), Vol. 19, S. 279, John Wiley, New York 1972. – 15b) Mechanismus der oxidativen Decarboxylierung von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren mit Bleitetraacetat: Y. Pocker und B. C. Davis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6216 (1973).
- 16) 16a) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin 1976. – 16b) Zuordnung der Spirocyclohexan-C-Atome nach D. Zimmermann, R. Ottinger, J. Reisse, H. Christol und J. Brugidou, Org. Magn. Reson. **6**, 346 (1974).
- 17) W. Theilacker und E. Wegner, Angew. Chem. **72**, 127 (1960).
- 18) 18a) G. H. Alt und W. S. Knowles, J. Org. Chem. **25**, 2047 (1960). – 18b) S. L. Reid und D. B. Sharp, ebenda **26**, 2567 (1961). – 18c) E. Schmitz, Angew. Chem. **73**, 23 (1961).
- 19) H. E. Baumgarten, J. M. Petersen und D. C. Wolf, J. Org. Chem. **28**, 2369 (1963).
- 20) R. N. Loepky und M. Rotman, J. Org. Chem. **32**, 4010 (1967).
- 21) 21a) Bayer AG (Erf. K.-W. Eichenhofer und R. Schliebs), Offenlegungsschrift 2338762 (20.2.1975) [Chem. Abstr. **82**, P 170332v (1975)]. – 21b) K.-W. Eichenhofer und R. Schliebs, Naturwissenschaften **64**, 529 (1977); s. a. G. A. Lee und H. H. Freedman, Tetrahedron Lett. **1976**, 1641.
- 22) N. K. Wilson und J. B. Stothers in Topics in Stereochemistry (E. L. Eliel und N. L. Allinger), Vol. 8, S. 1, John Wiley, New York 1974. – E. L. Eliel et al., J. Am. Chem. Soc. **97**, 322 (1975).
- 23) 23a) Zusammenfassungen über Nitrenium-Kationen: P. G. Gassman, Acc. Chem. Res. **3**, 26 (1970); P. T. Lansbury in Nitrenes (W. Lwowski), S. 405, Interscience Publishers, New York 1970; R. A. Abramovitch in Organic Reactive Intermediates (S. P. McManus), S. 127, 181, Academic Press, New York 1973. – 23b) R. T. Conley und S. Ghosh in Mechanisms of Molecular Migrations (B. S. Thyagarajan), Vol. 4, S. 197, Wiley-Interscience, New York 1971. – 23c) K. Hirao, H. Miura und O. Yonemitsu, Heterocycles **7**, 857 (1977).
- 24) J. B. Aylward, Q. Rev., Chem. Soc. **25**, 407 (1971).
- 25) Analog bilden auch die N-Chlorimine aromatischer Aldehyde bevorzugt unter HCl-Abspaltung Nitrile: W. E. Jordan, H. E. Dyas und D. G. Hill, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2383 (1941); Lit.<sup>17)</sup>.
- 26) Aus  $\delta = 5.0$  folgt für die Konformation am Cyclohexanring  $\text{>CH}_{\text{aq}} - \text{Cl}_{\text{ax}}$ . Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen erscheinen als m mit Spitze bei  $\delta = 1.8$  (15H) und strukturierter Hochfeldflanke für 3H; davon sind 2H bei  $\delta \approx 2.45$  {5.0} unbeeinflusst durch Doppelresonanz [Zuordnung:  $2\text{H}_{\text{ax}}$  (1,3-axial bezogen auf Cl)] und 1H bei  $\approx 2.15$  {5.0} stark beeinflusst [Zuordnung:  $1\text{H}_{\text{ax}}$  (1,2-axial bezogen auf Cl)]; die Tieffeldverschiebung der beiden 1,3-axialen H gegenüber dem 1,2-axialen H entspricht den Erwartungen; Lit.<sup>16a)</sup>.
- 27) D. Y. Curtin und C. G. McCarty, J. Org. Chem. **32**, 223 (1967).
- 28) W. Theilacker und K. Fauser, Liebigs Ann. Chem. **539**, 103 (1939).
- 29) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. MacCarty, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2775 (1966).
- 30) J. Stieglitz und P. P. Peterson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 782 (1910); P. P. Peterson, Am. Chem. J. **46**, 325 (1911).
- 31) W. R. Grace & Co. (Erf. B. Rudner), U.S.-Pat. 2894028 (7.7.1959) [Chem. Abstr. **53**, P 19924 f (1959)].
- 32) Die Reaktion ist analog anwendbar zur Darstellung der N-Fluorimine: C. M. Sharts, J. Org. Chem. **33**, 1008 (1968).

[360/80]