

## REAKTIONEN MIT POLYVALENTEN JODVERBINDUNGEN—II<sup>1</sup>

### ZUR BILDUNG VON $C_6H_5J(Cl)(N_3)$ UND DESSEN VERHALTEN GEGENÜBER OLEFINEN

E. ZBIRAL\* und J. EHRENFREUND

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 22 March 1971; Received in the UK for publication 6 April 1971)

**Zusammenfassung**—Phenyljodosoacetat  $C_6H_5J(OAc)_2$  kann durch stufenweisen Umsatz mit  $(CH_3)_3SiN_3$  und  $CH_3COCl$  u.a. in das bisher nicht beschriebene Phenyljodosochloridazid ( $C_6H_5J(Cl)(N_3)$ ) umgewandelt werden. In seinen Reaktionen unterscheidet sich dieses meistens deutlich von  $ClN_3$ . Während  $ClN_3$  mit Phenylcyclohexen die beiden Stereoisomeren **1** und **2** liefert, setzt sich  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  mit Phenylcyclohexen zu **4** um. Camphen liefert mit  $ClN_3$  **8**, mit  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  hingegen **10**. Benzonorbornen setzt sich sowohl mit  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  als auch mit  $ClN_3$  zum gleichen Endprodukt **5** (7-Antichlor-5-*exo*-azidobenzonorbornan) um. Mit Cholesterinacetat selbst setzt sich  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  unter *cis*-Anlagerung von Cl und  $N_3$  zum 5 $\alpha$ -Chlor-6 $\alpha$ -azido-3 $\beta$ -acetoxycholestan **15** um.  $ClN_3$  liefert im Gegensatz dazu keine *cis*-Anlagerungsprodukte. An die Doppelbindung von Androstenolonacetat und Pregnenolonacetat lagert  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  Cl und  $N_3$  in *cis*- und *trans*-Stellung an. Es entstehen **19**, **21**, **23** und **25**. Neben den angeführten Chloraziden entstehen immer in grösserer Menge entsprechende Dichloride.

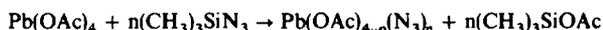
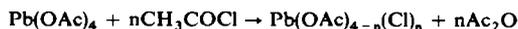
**Abstract**—It is possible to transform phenyliodoso diacetate ( $C_6H_5I(OAc)_2$ ) by stepwise substitution involving  $(CH_3)_3SiN_3$  and  $CH_3COCl$  into phenyliodosochloride-azide  $C_6H_5I(Cl)(N_3)$ . The reactions of this reagent are very different in respect to those of  $ClN_3$ . While the stereoisomeric compounds **1** and **2** are formed by treating phenylcyclohexene-1 with  $ClN_3$ , the title reagent yields the stereoisomeric mixture **4**. The product **8** results by reaction of camphene with  $ClN_3$ , whereas with  $C_6H_5I(Cl)(N_3)$  product **10** is obtained. Benzonorbornene reacts with both,  $ClN_3$  and  $C_6H_5I(Cl)(N_3)$ , yielding the same compound **5** (7-antichlor-5-*exo*-azido-benzonorbornane). The reaction of  $C_6H_5I(Cl)(N_3)$  with cholesteryl acetate proceeds by "*cis*"-addition of Cl and  $N_3$  forming 5 $\alpha$ -chloro-6 $\alpha$ -azido-3 $\beta$ -acetoxycholestane **15**.  $ClN_3$  does not yield any *cis*-addition product.  $C_6H_5I(Cl)(N_3)$  reacts with the double bond of androstenolone acetate and pregnenolone acetate not only in "*cis*" but also in "*trans*" addition manner, yielding **19**, **21**, **23** and **25**. In addition to the encountered chloro-azido compounds the corresponding dichlorides are formed.

ÜBER die Chemie mehrwertiger Jodverbindungen erschien ein umfassender Übersichtsartikel im Jahre 1966.<sup>2</sup> Die am eingehendsten untersuchten Jodreagentien mit positivem Jod sind wohl das Phenyljodosodiacetat  $C_6H_5J(OAc)_2$ <sup>3</sup> und das Phenyljodosodichlorid  $C_6H_5JCl_2$ .<sup>4</sup> Vereinzelt scheinen auch Notizen über Phenyljodosodifluorid  $C_6H_5JF_2$  auf.<sup>5</sup> An einer Stelle wird über vergebliche Bemühungen berichtet,  $C_6H_5J(N_3)_2$  aus  $C_6H_5JCl_2$  und  $AgN_3$  herzustellen.<sup>6</sup> Ein Versuch,  $C_6H_5J(SCN)_2$  durch doppelten Austausch aus  $C_6H_5JCl_2$  und  $Pb(SCN)_2$  herzustellen, führte zum Zerfall in Jodbenzol und  $(SCN)_2$ .<sup>6a</sup> Über die sehr wahrscheinliche Existenz von  $C_6H_5JBr_2$  und  $CH_3JBr_2$  findet sich ebenso ein Hinweis in der Literatur.<sup>7</sup> Mehrwertige Jodverbindungen mit voneinander verschiedenen Liganden, wie z.B. Cl und einer O-Funktion (Carbonylsauerstoff und/oder Äthersauerstoff), sind

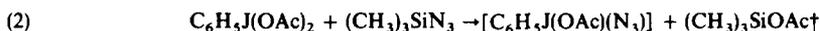
\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) mit den besten Wünschen zum 60 Geburtstag gewidmet.

gelegentlich auch beschrieben worden.<sup>8</sup> In jüngster Zeit wurde von Tanner und Gidley<sup>9</sup> über die Darstellung und Reaktivität von  $C_6H_5JCl(OC(CH_3)_3)$  berichtet.

Die in unserem Laboratorium aufgefundene Methode, Acetatliganden in Pb-IV-acetat durch Cl mittels Acetylchlorid bei einer Temperatur von etwa  $-20^\circ$  im Zuge einer

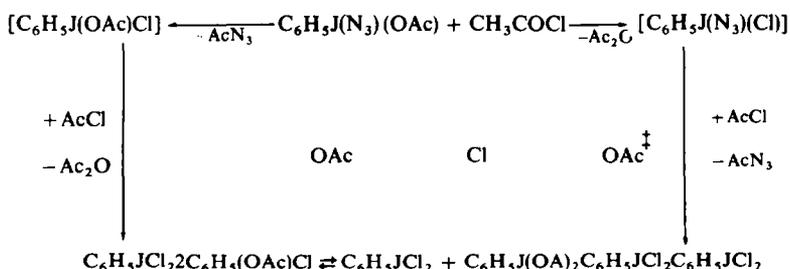


Acylierungsreaktion zu ersetzen,<sup>10</sup> legte es nahe, diese Austauschreaktion auch auf  $C_6H_5J(OAc)_2$  bei  $-20^\circ$  zu übertragen. Über die Reaktionen des so entstehenden  $C_6H_5J(OAc)Cl$  berichten wir demnächst. Auch das Reaktionsprinzip, Acetatreste im Pb-IV-acetat durch Azidgruppen mittels Trimethylsilylazid zu ersetzen,<sup>11</sup> liess sich auf  $C_6H_5J(OAc)_2$  übertragen.



Über die interessanten synthetischen Möglichkeiten, welche das System  $C_6H_5J(OAc)_2 + (CH_3)_3SiN_3$  bzw. das  $C_6H_5J(OAc)N_3$  bietet, wurde erst kürzlich berichtet.<sup>1</sup> Die Kombination der unter (1) und (2) angeführten Reaktionen liess die Bildung des im Titel der Arbeit angeführten neuartigen Jodreagens  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  erwarten. Es zeigte sich, dass die Kombinationsreihenfolge (2)  $\rightarrow$  (1) günstiger ist als der Weg (1)  $\rightarrow$  (2). Wir setzten bei  $-15^\circ$  1 Mol  $C_6H_5J(OAc)_2$  mit 1 Mol  $(CH_3)_3SiN_3$  um und setzten nach einer Austauschzeit von 15 Stunden 1 Mol Acetylchlorid zu. Höhere Temperaturen (z.B.  $0^\circ$ ) führen bereits zum Zerfall von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  (vgl. dazu: Diss. J. Ehrenfreund, Universität Wien).

Die im Schema 1 aufgezeigten Reaktionswege machen verständlich, dass es auch



\* Daneben kommt es auch im Zuge eines doppelten Austausches zur Bildung von  $C_6H_5JCl_2$ .

† Es liegen Hinweise vor, dass bei dieser Reaktion auch  $C_6H_5J(N_3)_2$  gebildet werden dürfte, vgl. lit. 16)

‡ Auf dieses Gleichgewicht kann eindeutig aufgrund verschiedenster, hier nicht weiter zu erörternder Indizien geschlossen werden (vgl. Diss. J. Ehrenfreund, Univ. Wien).

zur Bildung von  $C_6H_5J(OAc)Cl$  und  $C_6H_5JCl_2$  kommt. Dementsprechend erhielten wir, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, neben den Azidchloriden immer die entsprechenden Dichloride. Um sicherzustellen dass kein Artefaktreaktionen, die auf einen eventuellen Zerfall des  $C_6H_5JClN_3$  in  $ClN_3$  und Jodbenzol zurückzuführen wären, vorliegen, führten wir vergleichsweise bei 4 Substraten (Phenylcyclohexen, Camphen, Benzonorbornen, Cholesterinacetat) auch die Umsetzung mit  $ClN_3$  durch (vgl. weiter unten). Um einen etwaigen kompetitiven Effekt des  $C_6H_5J$  ebenfalls zu berücksichtigen,\* wurde das Modell des Phenylcyclohexens auch auf sein Verhalten gegenüber  $C_6H_5J + ClN_3$  untersucht. Wie die Beispiele des Phenylcyclohexens und des Camphens lehren, verhalten sich  $ClN_3$  und  $C_6H_5JClN_3$  bezüglich des Anlagerungsortes des Halogens und der Azidfunktion zueinander genau invers. Um noch weitere Abgrenzungen zu erreichen, wurde bisweilen auch mit der Anordnung N-Chlorsuccinimid (NCS) +  $HN_3$ <sup>13</sup> verglichen, welches die gekoppelte Anlagerung von positivem Chlor und Azidion in vicinaler Position gestattet. Auch ein Vergleich unseres Systems  $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3-AcCl$  mit einer von Minisci verwendeten Kombination  $NaN_3-FeCl_3-H_2O_2$ ,<sup>14</sup> welche die radikalische 1,2-Anlagerung von Cl und  $N_3$  an eine Doppelbindung gestattet, zeigte am Beispiel des Phenylcyclohexens wohl eine Koinzidenz bezüglich der Bildung von **4**; daneben entsteht jedoch noch ein Gemisch der beiden stereoisomeren 1,2-Diazido-1-phenylcyclohexane, welche mit  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  nicht gebildet werden (vgl. Abb 1). Deutliche Divergenzen ergeben sich auch für Styrol und Androstenolonacetat (vgl. S. 16).

Bei der Umsetzung von Styrol mit  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  kommt es fast ausschliesslich zur Bildung von polymeren Produkten, während bei Anwendung von  $ClN_3$  bzw. von  $NaN_3-FeCl_3-H_2O_2$ <sup>14</sup> das 2-Azido-1-chlor-1-phenyläthan gebildet wird;<sup>15</sup> beim Anbieten von  $NCS + HN_3$ <sup>13</sup> kommt es zur ausschliesslichen Bildung von 2-Chlor-1-azido-phenyläthan.

Alle eben skizzierten Befunde lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die Kombination  $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3-CH_3COCl$  unter milden Reaktionsbedingungen den Aufbau von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  ermöglicht, dem die nachstehend angeführte Bildung der Azidchloride zuzuschreiben ist.

#### BESPRECHUNG DER EINZELERGEBNISSE

(a) *Reaktionen des Phenylcyclohexens.* Die Umsetzung von Phenylcyclohexen mit  $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3-CH_3COCl$  führt zu etwa 20% zu einem Stereoisomeren-gemisch von **4**. Daneben scheint auch das offensichtlich einer Dehydrierungsreaktion entstammende Diphenyl auf. Im Gegensatz dazu liefert die Anlagerung von  $ClN_3$  die zu **4** in ihrer Konstitution inversen Stereoisomeren **1** und **2**. Bei Gegenwart von  $C_6H_5J$  wird auch noch das Isomere **3** gebildet. Beim Einhalten typisch polarer Reaktionsbedingungen (N-Chlorsuccinimid +  $N_3H$ ) erhielten wir ebenso **1** und **2**, daneben auch **3**, während unter gezielt radikalischen Reaktionsbedingungen **4** und das Stereoisomeren-gemisch **A + B** entstanden.<sup>14</sup> Die Konstitutionsbestimmung von **1** erfolgte durch katalytische Hydrierung zur entsprechenden Aminverbindung **1a** und Präparation der N-Acetylverbindung **1b**, deren eingehende NMR-Analyse (vgl. exp. Teil) eine eindeutige Konstitutionsbestimmung erlaubte.

\* vgl. dazu die Halogenierungsreaktionen in Gegenwart von  $C_6H_5J \cdot (CH_3)_2CHJ$ . lit.<sup>12</sup>

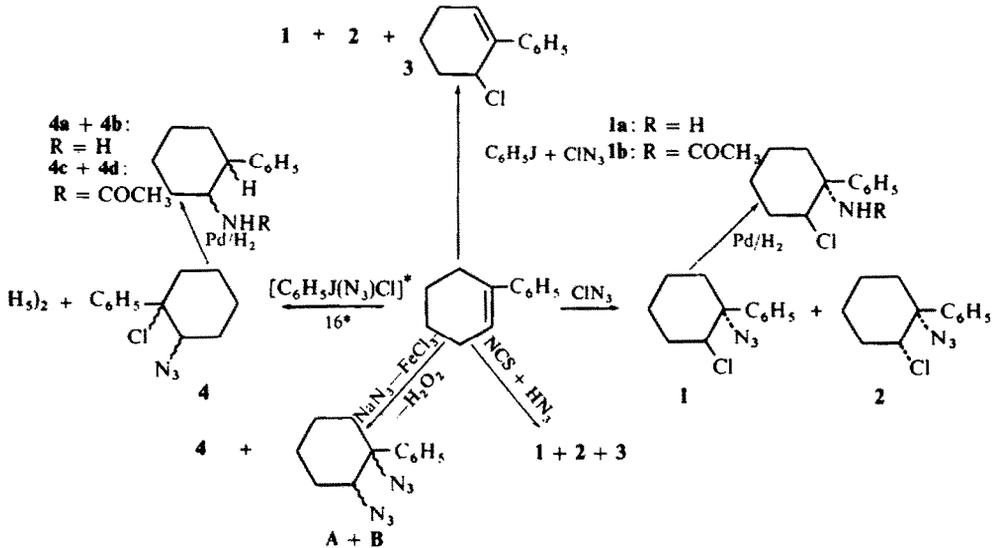
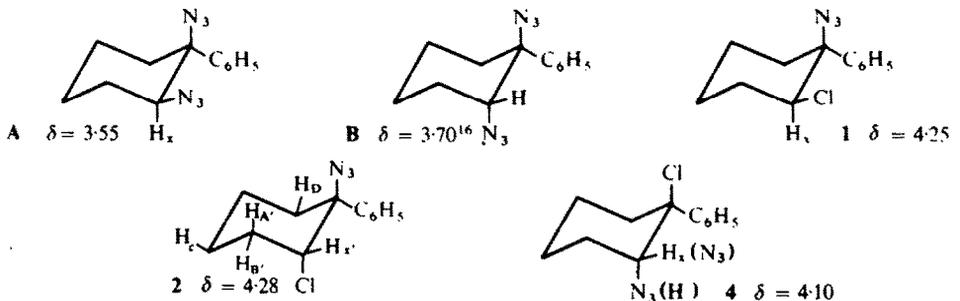


ABB 1

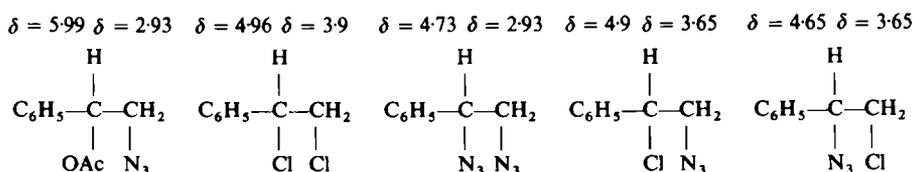
Die Konstitution von **2** ergibt sich aufgrund des Verhaltens gegenüber Triphenylphosphin; hierbei kommt es u. a. nicht zum Eintritt der Staudingerreaktion, sondern unter Eliminierung von  $N_3H$  zur Bildung von 1-Chlor-2-phenylcyclohexen-1, welches durch Massenspektrum und NMR charakterisiert werden konnte. Erst nach erfolgter Konstitutionsermittlung an **1** und **2** war die stereochemische Charakterisierung anhand der NMR-Spektren möglich. Es zeigte sich nämlich, dass die  $\delta$ -Werte für das jeweilige  $CH_x$ -Proton so stark bei *vicinaler* Anordnung von



Cl und  $N_3$  verändert werden, dass diese nicht mehr zur Indikation für die Position von Halogen- bzw. Pseudohalogen substituente herangezogen werden können. Während in den analogen Verbindungen **A** und **B** die  $H_x$ -Signale bei  $\delta = 3.55$  (Pseudotriplett) und bei  $\delta = 3.70$  (diffuses Signal mit einer Halbwertsbreite von 8 Hz) aufscheinen,<sup>16</sup> zeigen sich die entsprechenden Signale für **1** und **2** bei  $\delta = 4.28$  und  $\delta = 4.25$ . Das Stereoisomerenmisch **4** zeigt für  $H_x$  den kaum davon verschiedenen  $\delta$ -Wert 4.1. Dass nur in **1** ein Pseudotriplett für  $H_x$  gemäss einem ABX-System

\* Der besseren Übersicht wegen verzichten wir darauf, das bei der Kombination  $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3-CH_3COCl$  ebenso gebildete  $C_6H_5JCl_2$  noch zusätzlich anzuführen.

möglich ist, für  $H_x$ , von **2** hingegen das oben erwähnte diffuse Signal, folgt daraus, dass  $H_c$  und  $H_D$  gemäss der W-Regel<sup>17</sup> mit  $H_x$ , neben  $H_A$ , und  $H_B$ , noch zusätzlich koppeln, während dies für **1** nicht zutrifft. Die Bildung der Produkte **1** und **2** sowohl mit Hilfe von N-Chlorsuccinimid +  $N_3H$  als auch mittels  $ClN_3$  zeigt an, dass  $ClN_3$  als polares Reagens fungiert. Dies ist im Ausblick auf die radikalische Umsetzung von Styrol mit  $ClN_3$  überraschend. Hier ist die Additionsrichtung genau umgekehrt. Es entsteht nämlich das  $\beta$ -Azido- $\alpha$ -chlorphenyläthan.<sup>15</sup> Dieselbe eben erwähnte grosse Veränderung der chemischen Verschiebungen der  $H_x$ -Signale bei vicinaler Anordnung von Cl und  $N_3$  zeigt sich übrigens auch beim 1-Phenyl-1-chlor-2-azidoäthan, wie ein Vergleich der nachstehend angeführten  $\delta$ -Werte-Verbindungen lehrt. Eine theoretische Deutung dieses bemerkenswerten Phänomens kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.



Die Verbindung **3** (vgl. Abb 1) gab sich durch ihr Massenspektrum, ihr NMR-Spektrum sowie durch ihr Verhalten bei der Solvolyse in Äthanol zu erkennen, bei welcher das Äthoxy-phenylcyclohexen gebildet wird. Bei der katalytischen Hydrierung von **4** entsteht unter hydrogenolytischer Eliminierung des benzyliischen Halogens ein Stereoisomeregemisch der beiden möglichen 1-Phenyl-2-amino-cyclohexane **4a** und **4b**. Das daraus gewonnene Gemisch der 2-N-Acetylamino-1-phenylcyclohexane **4c** und **4d** konnte in seiner Konstitution aufgrund des NMR-Spektrums eindeutig erkannt werden. Einmal liess sich auch das eine Stereoisomere **4a** (*trans*-Form) bzw. sein N-Benzoylderivat **4e** isolieren. Es zeigte sich identisch mit einem schon bekannten Präparat.<sup>18</sup>

Die Bildung von **4** liess die Möglichkeit eines primären Transfers von "positivem" Azid aus dem  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  auf das  $\beta$ -C-Atom im Phenylcyclohexen nicht ausgeschlossen erscheinen, zumal eine ganze Reihe von Reaktionen bekannt wurde, bei welchen mit Hilfe von  $Pb(OAc)_{4-n}(N_3)_n$  "positives" Azid transferiert wird.<sup>19,20</sup>

(b) *Reaktionen des Benzonorborens.* Als nächstes Modell wählten wir Benzonorboren aus, um die Eigenschaften des  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  abtasten zu können. Bei einem etwaigen Transfer von "positivem" Azid wäre über eine Phenoniumstruktur hinweg die Bildung eines Reaktionsproduktes **C** mit der Azidgruppe am Brücken-C-Atom zu erwarten gewesen, genauso wie das bei  $Pb(OAc)_{4-n}(N_3)_n$  der Fall ist.<sup>20</sup>

Bei radikalischem Transfer von Cl und  $N_3$  auf Benzonorboren hingegen wäre—sowie das für die radikalisch ablaufende Chloranlagerung<sup>21</sup> bekannt ist—die Bildung von **D** zu erwarten gewesen. Wir erhielten neben etwa 25% **5** auch 25% **6**. Die Bildung von **6** steht mit der schon oben erwähnten Bildung von Phenyljoddichlorid und dessen Verhalten gegenüber Benzonorboren in Einklang.<sup>21</sup> Der Bildung von **5**

könnte als Intermediarstufe **E\*** vorgelagert sein, von der aus über ein Ionenpaar **F** hinweg die Umgruppierung zum 7-Anti-chlor-5-*exo*-azidobenzonorbnan motiviert werden kann.

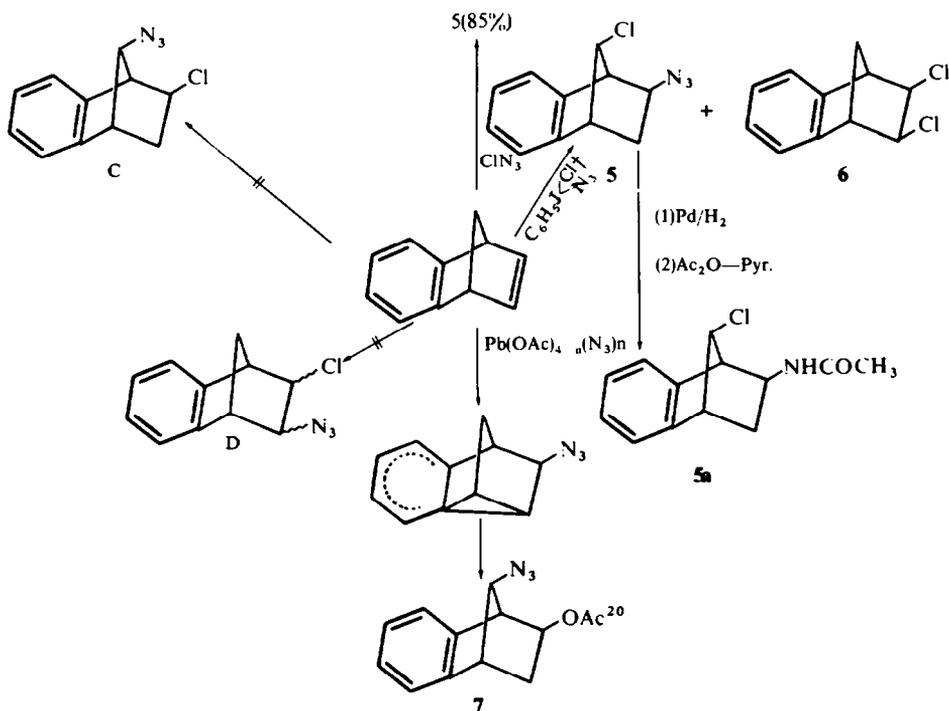
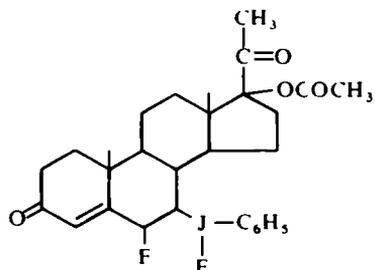


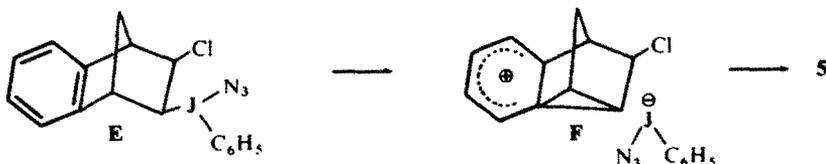
ABB 2

Dass auch  $\text{ClN}_3$  mit Benzonorbnen zu **5** reagiert, zeigt an, dass diese Halogen-Pseudohalogenkombination eher als polares Reagens zu betrachten ist. Im übrigen setzt sich auch  $\text{JN}_3$  als typisches polares Reagens mit Benzonorbnen in analoger Weise um.<sup>23</sup>

\* Auch bei der Umsetzung von 17 $\alpha$ -Hydroxypregna-4.6-dien-3.20-dionacetat mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JF}_2$  konnte ein Addukt **G** mit 3-bindigem Jod isoliert werden (Lit.<sup>22</sup>).



† Der besseren Übersicht wegen verzichten wir darauf, das bei der Kombination  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OA})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3-\text{CH}_2\text{COCl}$  ebenso gebildete  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$  noch zusätzlich anzuführen.



Die Strukturzuordnung für **5** sowie **5a** ergab sich in eindeutiger Weise aus 100-MHz-NMR-Spektren und Doppelresonanzversuchen sowie durch vergleichende Betrachtung der NMR-Spektren des 5-*exo*-7-*anti*-Dichlor-benzonorborsan und des 7-Anti-azido-5-*exo*-acetoxy-benzonorborsans **7** (vgl. Details im exp. Teil).

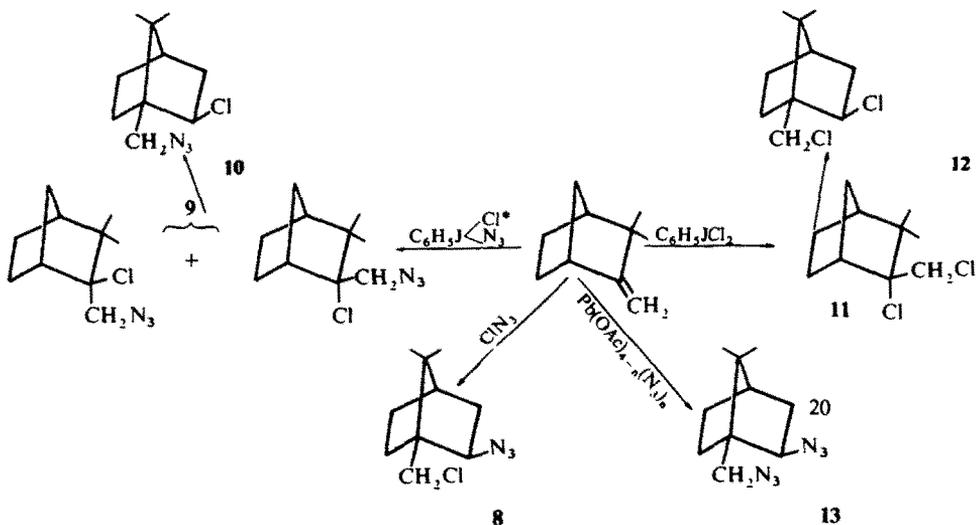


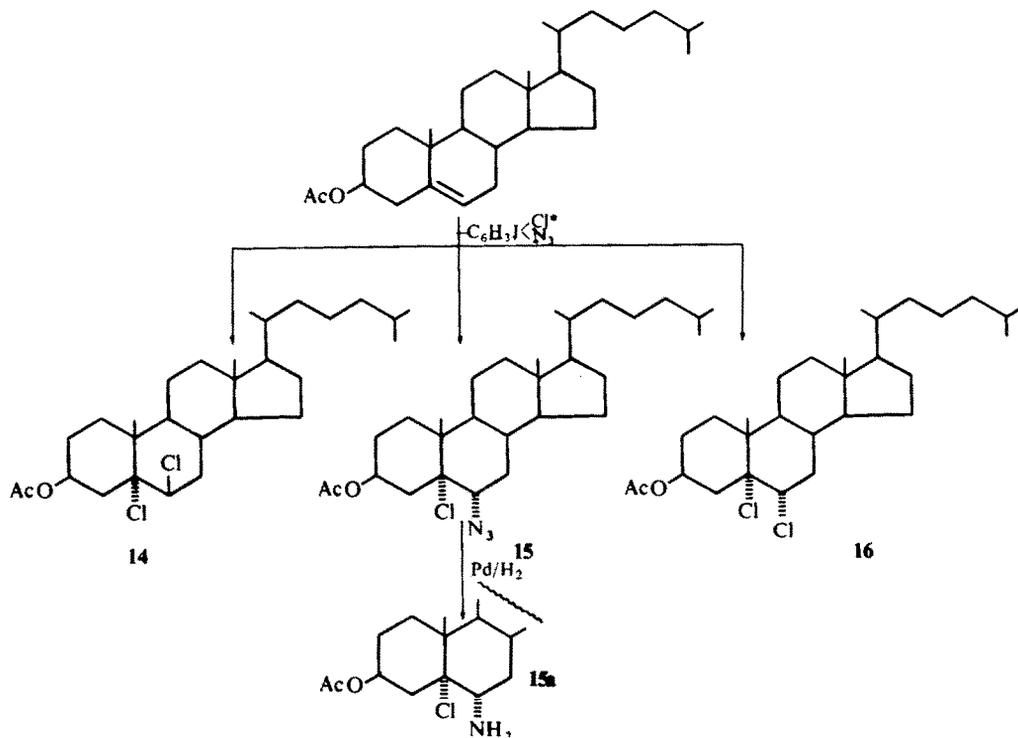
ABB 3

(c) *Reaktionen des Camphens.* Als nächstes Modell, bei welchem ein charakteristischer Unterschied zwischen  $\text{ClN}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JClN}_3$  zu erwarten war, bot sich das Camphen an. Wir konnten in der Tat beim Umsatz mit  $\text{ClN}_3$  unter definierter Gerüstumlagerung das erwartete Bornanderivat **8** isolieren, während mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{Cl})(\text{N}_3)$  das Bornanderivat **10** mit der zu **8** genau inversen Anordnung von Cl und Azidgruppe gebildet wird. Hier konnte auch die vorgelagerte Zwischenstufe **9**, die sich leicht in **10** umlagert, isoliert werden. Die letztgenannte Tatsache deutet auf eine Parallele in der Reaktivität von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{Cl})(\text{N}_3)$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$  hin. Denn auch aus letzterem und Camphen wird zunächst **11** gebildet, welches die analoge Umlagerung erleidet.<sup>24</sup> Die eindeutige Strukturzuordnung von **8** und **10** war ohne Schwierigkeit durch Vergleich der NMR-Spektren von **12** und **13** einerseits, mit **8** und **10** andererseits möglich † (vgl. entsprechende Daten im exp. Teil).

(d) *Reaktionen des Cholesterinacetats, Androstenolonacetats und Pregnenolonacetats.* Cholesterinacetat reagiert ebenso in sehr typischer Weise mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{Cl})(\text{N}_3)$ .

\* Der besseren Übersicht wegen verzichten wir darauf das bei der Kombination  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3-\text{CH}_3\text{COCl}$  ebenso gebildete  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$  noch zusätzlich anzuführen.

† An dieser Stelle sei S. M. Masson (Faculté des Sciences de Caen) für die freundliche Überlassung des Spektrenmaterials herzlich gedankt.



Während das immer als Begleiter aufscheinende  $C_6H_5JCl_2$  (vgl. oben) für die Bildung von *trans*-Dichlorid **14** und die bevorzugte Bildung von *cis*-Dichlorid **16** verantwortlich zeichnet,<sup>25</sup> ist die Entstehung des noch nicht beschriebenen **15** auf das  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  zurückzuführen. **15** und **16** fällt jeweils als Mischkristallsystem P an. Die katalytische Hydrierung desselben ermöglicht jedoch die Abtrennung der Aminkomponente **15a** von unverändertem **16** als Hydrochlorid **15b**. Die NMR-Spektren von **15a** und **15b** zeigen eindeutig, dass sich die N-Funktion am C<sub>6</sub> befindet. Der Vergleich der praktisch identischen Aufspaltungsbilder für das  $\beta$ -ständige H-Atom am C6 (Kopplung mit H<sub>7 $\alpha$</sub>  und H<sub>7 $\beta$</sub> ) in **15** und **16** ermöglichte die eindeutige stereochemische Zuordnung im Sinne eines 5 $\alpha$ -Chlor-6 $\alpha$ -azido-3 $\beta$ -acetoxycholestan (**15**).

Die Parallelität im reaktiven Verhalten von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  und  $C_6H_5JCl_2$  ist augenscheinlich; dort *cis*-Anlagerung der beiden Cl-Atome, hier *cis*-Anlagerung von Cl und N<sub>3</sub>. Vergleichsweise dazu stellten wir fest, dass sich  $ClN_3$  mit Cholesterinacetat zu einem nichtkristallisierenden Gemisch umsetzt, in welchem aufgrund des NMR-Spektrums (vgl. exp. Teil) auf die Anwesenheit von 5 $\alpha$ -Chlor-6 $\beta$ -azido-3 $\beta$ -acetoxycholestan **17** und 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Dichloro-3 $\beta$ -acetoxycholestan **14** geschlossen werden kann.† Beide Produkte entsprechen einer *trans*-Anlagerung von Chlor und Azid bzw. beider Cl-Atome. Das gänzliche Fehlen der *cis*-Anlagerungsprodukte **15** und **16**

\* Der besseren Übersicht wegen verzichten wir darauf, das bei der Kombination  $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3$   $SiN_3-CH_3COCl$  ebenso gebildete  $C_6H_5JCl_2$  noch zusätzlich anzuführen.

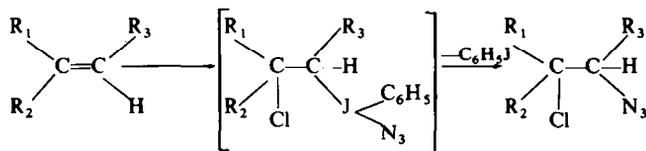
† Die unerwartete Bildung von 2-Azido-1,6-dichloro-1-methylcyclohexan **26** (vgl. exp. Teil) aus  $ClN_3$  und Methylcyclohexen-1 weist darauf hin, dass im besagten Gemisch auch Produkte mit 2 Chloratomen pro Azidgruppe enthalten sein können.

unterstreicht wiederum deutlich das unterschiedliche reaktive Verhalten von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$ . Ponsold erhielt bei der Umsetzung von Cholesterin selbst mit  $NCS \cdot HN_3$  ausschliesslich *trans*-Addition ( $5\alpha$ -Chlor- $6\beta$ -azido- $3\beta$ -hydroxycholestan).<sup>13</sup> Das gleiche Reaktionsprodukt entsteht auch bei der Umsetzung von Cholesterin mit dem System  $NaN_3 \cdot FeCl \cdot H_2O_2$ .<sup>14</sup>

Als weitere  $\Delta^5$ -Steroide untersuchten wir noch das  $3\beta$ -Acetoxyandrostenonol und das  $3\beta$ -Acetoxypregnenonol. Das erstere lieferte zwei Mischkristallssysteme K (20–25%) und L (10–15%); das eine, K, besteht aus 30%  $5\alpha,6\beta$ -*trans*-Dichlorid **18** und 70%  $5\alpha$ -Chlor- $6\beta$ -azido- $3\beta$ -acetoxy-androstan-17-on **19**. L besteht aus 62%  $5\alpha,6\alpha$ -Dichlorid **20** und 38%  $5\alpha$ -Chlor- $6\alpha$ -azido- $3\beta$ -acetoxy-androstan-17-on **21**. Die eindeutige konstitutionelle und konfigurative Zuordnung war hier durch Korrelation mit den Kernresonanzdaten von **15** und **16** einerseits sowie **17** und **14** andererseits hinsichtlich des hierfür relevanten H-Atoms möglich. Androstenolonacetat liefert mit  $NaN_3 \cdot FeCl_3 \cdot H_2O_2$  ausschliesslich das einer *trans*-Anlagerung entsprechende Reaktionsprodukt **19**.<sup>14</sup>

Auch aus dem  $3\beta$ -Acetoxy-pregnenonol entstanden in analoger Weise zwei Mischkristallssysteme M (17–20%) und N (10%). M besteht aus 10% *trans*-Dichlorid **22** und 90%  $5\alpha$ -Chlor- $6\beta$ -azido- $3\beta$ -acetoxy-pregnenonol **23**. N setzt sich aus 60% *cis*-Dichlorid **24** und 40%  $5\alpha$ -Chlor- $6\alpha$ -azido- $3\beta$ -acetoxy-pregnanonol **25** zusammen. Auch hier war die eindeutige Konstitutions- und Konfigurationszuordnung durch Korrelation mit den analogen Spektren **15** und **16** sowie **17** und **14** möglich.

Alle berichteten Ergebnisse lassen sich mit der Vorstellung in Einklang bringen, dass  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  als bisher noch nicht beschriebenes Reagens in Erscheinung tritt und dass bei der Reaktion mit Olefinen immer das weniger verzweigte C-Atom zum Träger der Azidgruppe wird, während das höher substituierte C-Atom das Cl-Atom aufnimmt. Wir nehmen an, dass diese Präferenz—sterisch diktiert—primär durch eine Anlagerung des  $C_6H_5JN_3$ -Teiles an das weniger verzweigte C-Atom zustande-



kommt und dass erst in weiterer Folge die Ablösung des Jodbenzols unter Zurücklassung der Azidgruppe erfolgt. Untersuchungen an weiteren Modellen sind zur Zeit im Gange.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Perkin-Elmer Infracord 237 in Methylenchlorid oder als liquid film. Die der NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Spektrometer teils in  $CCl_4$ , teils in Deuteriochloroform.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Die Reaktionen wurden in über  $P_2O_5$  getrocknetem  $CH_2Cl_2$  unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das molare Verhältnis der eingesetzten Reagentien betrug: Phenyljodosodiacetat: Trimethylsilylazid: Acetylchlorid: Olefin = 2:2:2:1.

In eine Lösung von Phenyljodosodiacetat in etwa 200 ml  $CH_2Cl_2$  wurde bei  $-15^\circ$  die entsprechende Menge Trimethylsilylazid binnen etwa 30 Minuten eingetropft und 15 Stunden gerührt. Danach wurde die genau berechnete Menge  $CH_3COCl$  auf dieselbe Weise zugefügt. (Überschüssiges Acetylchlorid erniedrigt die Ausbeute an Chlorazidprodukten deutlich.) vgl. Schema 1 nach weiteren 10–12 Stunden erfolgte die Zugabe von etwa 0.8 bis 1 g des Olefins in abs.  $CH_2Cl_2$  in die so erhaltene Reaktionsmischung.

Es wurde noch einige Stunden gerührt und über Nacht bis auf etwa + 15° erwärmen gelassen. Danach behandelt man die schwach gelbe Lösung mit Wasser und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. entfernte man das bei der Reaktion gebildete Jodbenzol (0·001 Torr. R. T. Kältefalle). Die so erhaltenen Reaktionsgemische wurden über Kieselgel (ca 100 g pro Gramm Substanz; 0·05–0·2; Meck) mittels einer Stufensäule<sup>20</sup> chromatographiert, wobei jeweils Fraktionen von 3–4 ml aufgefangen wurden. Die Trennung konnte mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF<sub>255</sub> nach Stahl; Merck) verfolgt werden. Das Sichtbarmachen erfolgte, wenn möglich, mittels UV-Lampe, sonst durch Jod. bei den Steroidmodellen durch Besprühen mit einer 2%igen Lösung von Ce(IV)-Sulfat in 2n-Schwefelsäure und durch vorsichtiges Erwärmen auf der Heizplatte.

Die Darstellung der ClN<sub>3</sub>-Lösung wurde analog der von Hassner beschriebenen Methode für Bromazid durchgeführt.<sup>26</sup> nur wurde die Lösung vor Zugabe des Olefins ca 2 Stunden bei 0° C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gerührt und abdekantiert.

#### Spezieller Teil

(a) *Reaktionen des 1-Phenylcyclohexen-1*. ClN<sub>3</sub> lieferte mit 1-Phenylcyclohexen-1 nach Chromatographie (Petroläther: Aceton = 10:1) ca 40% **2** *trans*-2-Chloro-1-azido-1-phenylcyclohexan (*R<sub>f</sub>* = 0·55). Fp.: 59–61° (aus Alkohol-H<sub>2</sub>O). IR: Azid ν = 2105 cm<sup>-1</sup>; NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7·38 (s, Phenyl), δ = 4·30 (diffus, W<sub>1/2</sub> = 6 Hz, 1 P). (Ber: C, 61·28; H, 5·96; N, 17·87; Cl, 14·89 (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>). Gef: C, 61·08; H, 5·77; N, 17·10; Cl, 15·15%) und ca 35% **1** *cis*-2-Chloro-1-azido-1-phenylcyclohexan (*R<sub>f</sub>* = 0·50). Fp.: 84–88° (aus Äthanol); IR: Azid ν = 2105 cm<sup>-1</sup>. NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7·38 (s, Phenyl), δ = 4·25 (2 d J<sub>Ax+Bx</sub> = 15·5 Hz, 1 P). Ber: C, 61·28; H, 5·96; N, 17·87; Cl, 14·89 (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>). Gef: C, 61·08; H, 5·51; N, 17·60; Cl, 15·50%). Ohne Trocknung des ClN<sub>3</sub> wurde hauptsächlich **3** erhalten.

*Chemische Konstitutionsbeweise*. **2** wurde 6 Stunden mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P in abs. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> unter Rückfluss gekocht, nach Quaternierung des überschüssigen Phosphins mit CH<sub>3</sub>J enthielt die org. Phase neben Diphenyl 1-Chlor-2-phenylcyclohexen-1, durch m/e = 192 identifiziert.

Katalytische Hydrierung von **1** mit Pd/C in Eisessig und Acetylierung des erhaltenenamins mit Ac<sub>2</sub>O/Pyridin lieferte nach präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254</sub> gipshaltig; Merck; Schichtdicke 1 mm; Laufmittel: 1%ige Lösung von Äthanol in CHCl<sub>3</sub>; *R<sub>f</sub>* = 0·2) **1b** Fp.: 123–127° (aus Cyclohexan) (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ClNO). MS: m/e = 251 (50%); 252 (8%); 253 (17%); 216 (100%); 208 (13%); 210 (4%); 192 (72%); 174 (75%); 156 (100%); NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5·90 (—NH, 1 P); δ = 4·28 (2 d. CH-Cl. J<sub>Ax+Bx</sub> = 15·5 Hz, 1 P); δ = 3·31 (d. J = 14 Hz, 1 P). Doppelresonanzversuche: Einstrahlung bei δ = 1·86: d bei δ = 3·31 vereinfacht sich zum s. d. h. starke Geminalkopplung verschwindet. Einstrahlung bei δ = 2·18 vereinfacht Signal δ = 4·28 zum d (J = 8 Hz). Einstrahlung bei δ = 5·90 lässt das Spektrum unverändert. Somit wurde die 1-Stellung der Amidgruppe bewiesen, beim Signal δ = 3·31 handelt es sich vermutlich um das equatoriale H am C<sub>6</sub>.

Die Umsetzung von 1-Phenylcyclohexen-1 mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J(OAc)<sub>2</sub>—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>COCl lieferte nach Chromatographie mit dem Laufmittel Petroläther: Aceton = 50:1 35% eines Gemisches von Diphenyl 1,2-Dichlor-1-phenylcyclohexan (NMR: δ = 4·70) und **4** (1-Chlor-2-azido-1-phenylcyclohexan) (*R<sub>f</sub>* = 0·55). Gesamtausbeute an **4** ca 20%. Daneben wurden 20% ω-Benzoylvaleriansäurenitril (*R<sub>f</sub>* = 0·16) (entstanden aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J(OAc)(N<sub>3</sub>).<sup>1</sup> Fp.: 69–71°) isoliert; MS: m/e = 235 (eben noch sichtbar); m/e = 207; m/e = 193; IR: Azid: ν = 2110 cm<sup>-1</sup>; NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7·1–7·7 (m); δ = 4·70 (diffus, W<sub>1/2</sub> = 6 Hz); δ = 4·10 (diffus, W<sub>1/2</sub> = 6·5 Hz).

Zum Konstitutionsbeweis erfolgte katalytische Hydrierung (Pd/C in Eisessig) von 200 mg des Gemisches nach Freisetzen der Base mittels 10%igem NaOH fielen 40 mg stereoisomere Amine **4a** und **4b** als gelbes Öl an, aus dem sich langsam weisse Kristalle vom Fp.: 57–60° (*trans*-2-Phenylcyclohexylamin) abschieden. Es erwies sich als identisch mit einem schon früher bekannten Produkt.<sup>18</sup> MS: m/e = 175 (25%); 132 (10%); 56 (100%). N-Benzoylderivat: Fp.: 178–181°. Bei einem anderen Versuch wurde das Gemisch der stereoisomeren Amino **4a** und **4b** in Äther mit Ac<sub>2</sub>O-Pyridin in die entsprechenden N-Acetylderivate **4c** und **4d** umgewandelt und mittels NMR-Spektrum charakterisiert: —CH—NHCOCH<sub>3</sub> δ = 4·33 (m, 1 P); —CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> δ = 2·9 (m, 1 P).

(b) *Reaktionen des Benzonorbornens*. Verbindung **5** entstand bei der ClN<sub>3</sub>-Reaktion mit 88% Ausbeute. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl(N<sub>3</sub>) entstanden 20% von **5**. (*R<sub>f</sub>* = 0·55 Petroläther: Aceton = 50:1). Fp.: 84–86° (aus Petroläther); IR: Azid ν = 2103 cm<sup>-1</sup>. **5** hatte ein analoges charakteristisches NMR-Spektrum wie das 7-Anti-5-exodichlorbenzonorbornan;<sup>29</sup> NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7·18 (s, 4 P); δ = 4·02 (CH-Cl. qui); δ = 3·65 (CH-N<sub>3</sub>, 4 d); δ = 3·5 (schmales m); δ = 3·42 (breites m); δ = 2·38 (2 t); δ = 1·88 (2 d). (Ber: C, 60·3; H, 4·60; N, 19·18; Cl, 16·12 (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>). Gef: C, 59·64; H, 4·83; N, 19·00; Cl, 16·44%).

Katalytische Hydrierung (Pd/C in Eisessig) und (nach Freisetzung des Amins mit 10%igem NaOH) Acetylierung mit  $\text{Ac}_2\text{O}$ /Pyridin lieferte Verbindung **5a**. Fp.: 158–160° (aus Petroläther); MS:  $m/e = 235$ ;  $m/e = 237$  ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ ).

Das 100-MHz-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) bewies eindeutig Struktur **5a**: Das CH—Cl-Signal erschien praktisch unverändert bei  $\delta = 4.10$  (qui), während das Signal bei  $\delta = 3.65$  verschwand. Statt dessen erhielt man ein komplexes Signal bei  $\delta = 4.20$  (m), das sich bei Einstrahlung bei  $\delta = 6.35$  ( $-\text{NH d } J = 5 \text{ Hz}$ ) entscheidend vereinfachte. Das Quintett bei  $\delta = 4.10$  blieb dabei unverändert. Damit ist eine Struktur C (vgl. S. 006) endgültig auszuschliessen. Mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{Cl})(\text{N}_3)$  bzw. dem System  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3-\text{CH}_3\text{COCl}$  wurden ausserdem 28% 5,6-*cis*-Dichlorobornboran **6** ( $R_f = 0.60$ ) isoliert. Fp.: 70–74° (Lit.: Fp.: 75–76°).<sup>21</sup> Das NMR-Spektrum entsprach genau den Literaturangaben.<sup>28</sup> Daneben entstand vermutlich auch das andere 5,6-Dichlorid-Isomere, welches bei R. T. ein Öl darstellt und nicht gesondert isoliert wurde.

(c) *Reaktionen des Camphens*.  $\text{ClN}_3$  gab mit Camphen das Bornanderivat **8** 2-*exo*-Azido-10-chlorobornan ( $R_f = 0.65$ ; Petroläther:Aceton = 9:1); IR: Azid  $\nu = 2105 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$ ); NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.65$  ( $J_{\text{AB}} = 11 \text{ Hz}$  — $\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $\delta = 3.78$  (Pseudotriplett  $W_{1/2} = 15 \text{ Hz}$  — $\text{CHN}_3$ ). Die Struktur von **8** folgt eindeutig durch Vergleich mit den  $\delta$ -Werten und Multiplizitäten von **10** und **12**.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{Cl})(\text{N}_3)$  lieferte nach Chromatographie mit Petroläther:Aceton = 9:1 ca 30% des stereoisomeren Gemisches **9** 5-*exo*-Azidomethyl-5-*endo*-chloro-6,6-dimethylnorbornan und 5-*endo*-Azidomethyl-5-*exo*-chloro-6,6-dimethylnorbornan ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClN}_3$ ); NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.81$  ( $J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}$  — $\text{CH}_2\text{N}_3$  für das eine Isomere);  $\delta = 3.57$  (s —  $\text{CH}_2\text{N}_3$  für das andere Isomere). Die Konstitutionszuordnung erfolgte durch Vergleich mit einem von Zbiral und Stütz<sup>20</sup> isolierten analogen Diazid (5-Azidomethyl-5-azido-6,6-dimethyl-norbornan): NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.50$  ( $J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}$ , 2 P). Das in **9** auftretende Singlett schreiben wir dem anderen der beiden Stereoisomeren zu, vermutlich durch Entartung des AB-Systems zum  $\text{A}_2$ -System entstanden.

Bei neuerlicher präparativer Schichtchromatographie erfolgte Umlagerung zu **10** 2-*exo*-chloro-10-azido-bornan (Gesamtausbeute: 20%); IR: Azid  $\nu = 2105 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.07$  (2 d.  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 14 \text{ Hz}$  — $\text{CHCl}$ );  $\delta = 3.51$  ( $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$  — $\text{CH}_2\text{N}_3$ ). Diese Zuordnung ergibt sich bei Vergleich mit den NMR-Spektren von *exo*-2,10-Diazidobornan<sup>20</sup>  $\delta = 3.45$  ( $J_{\text{AB}} = 12 \text{ Hz}$  — $\text{CH}_2\text{N}_3$ );  $\delta = 3.70$  (Pseudotriplett  $W_{1/2} = 14 \text{ Hz}$  — $\text{CHN}_3$ ) und *exo*-2,10 Dichlorobornan<sup>24</sup>  $\delta = 3.70$  ( $J_{\text{AB}} = 11.5 \text{ Hz}$  — $\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $\delta = 4.18$  (2 d.  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 14 \text{ Hz}$  — $\text{CHCl}$ ).

(d) *Reaktionen des Cholesterinacetats, Androstenolonacetats und Pregnenolonacetats. Cholesterinacetat*. Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Petroläther:Aceton = 9:1) zeigte 8 verschiedene Flecken, nämlich:  $R_f = 0.56 = \mathbf{14}$ , Fp.: 94–97°;<sup>29</sup> ca 20%;  $R_f = 0.51$ , färbt bei Besprühen mit 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erwärmen blau. Ein entsprechendes Produkt konnte nach der Säulenchromatographie nicht mehr aufgefunden werden.  $R_f = 0.46 =$  Mischkristallsystem P;  $R_f = 0.41$ ;  $R_f = 0.22$  (ganz schwach UV-aktiv) nicht näher untersucht.  $R_f = 0.16 = 3\beta$ -Acetoxy-5,6-secocholestan-5-oxo-6-säurenitril. Fp.: 94–97°.<sup>1</sup> ca 18%;  $R_f = 0.09$  (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blau färbend) und  $R_f = 0$  nicht näher untersucht.

Nach Säulenchromatographie wurden etwa 40% des Mischkristallsystems P aus **15** und **16** erhalten, der Gehalt an azidhaltigem Produkt ergab sich aus der N-Bestimmung zu 50% an **15**, Fp.: von P: 172–174° (*cis* Dichlorid: Fp.: 174–176°);<sup>25</sup> NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.15$  (m — $\text{CHOAc}$ );  $\delta = 3.35$   $\text{N}_3-\text{C}_6-\text{H}_{\text{axial}}$  (2 d.  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 16 \text{ Hz}$ );  $\delta = 4.25$   $\text{Cl}-\text{C}_6-\text{H}_{\text{axial}}$  (2 d.  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 15 \text{ Hz}$ );  $\delta = 0.645$  (18- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 1.062$  (19- $\text{CH}_3$ ); IR: Azid  $\nu = 2098 \text{ cm}^{-1}$ . Bande mit ausserordentlich kleiner Halbwertsbreite (vergleiche dazu weiter unten die grössere Halbwertsbreite für die analogen *trans*-Verbindungen); Acetat  $\nu = 17.23 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung des Signals bei  $\delta = 4.25$  erfolgte durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum des **16** [ $\delta = 4.22$ , 2 d.  $J_{\text{AX}+\text{BX}} = 15 \text{ Hz}$ ;  $\delta = 0.633$  (18- $\text{CH}_3$ );  $\delta = 1.120$  (19- $\text{CH}_3$ )]. Die axiale Stellung des  $\text{H}_\alpha$  am  $\text{C}_6$  zeigt sich an der Breite des Signals (grosse axial-axial-Kopplung, während äquatoriales  $\text{H}_\alpha$  ( $\text{C}_6$ ), wie das Spektrum von **14** zeigt, nur ein diffuses Pseudotriplett der Halbwertsbreite 7 Hz aufweist (kleinere e-e- und e-a-Kopplung).

Zum Beweis der Lage der Azidgruppe am  $\text{C}_6$  wurde P mittels  $\text{PtO}_2$  in Eisessig katalytisch hydriert. Nach Ansäuern mit 10%iger HCl und Verjagen des Eisessigs i. Vak. wurde in Äther aufgenommen, wodurch **15a** als Hydrochlorid anfiel. Die Neutralkomponente (5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -Dichlorocholesterylacetat) ging dabei in die äther. Lösung. **15a**: Fp.: 195–210° (Zers.); NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_6-\text{H}$ :  $\delta = 3.65$  (m, 1 P). Nach Freisetzen des Amins mittels NaOD verschwindet dieses Signal, statt dessen erhält man  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6-\text{H}$ :  $\delta = 2.94$  (m, 1 P).

Reaktion von Cholesterin-acetat mit  $\text{ClN}_3$  liefert nach Chromatographic ein nicht kristallisierendes Gemisch Q. IR: Azid  $\nu = 2105 \text{ cm}^{-1}$ ; Acetat  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.25$  (m — $\text{CHOAc}$ ):

$\delta = 4.37$  Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus.  $W_{1/2} = 8$  Hz. 0.3 P);  $\delta = 3.85$  N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus.  $W_{1/2} = 8$  Hz. 0.6 P). Die Konstitutionsordnung zu 17 erfolgte auf Grund des Spektrenvergleichs mit 14 und den analogen Spektren von K und M.

**Androstenolonacetat.** Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther: Benzol: Aceton = 10:90:5) zeigte 8 verschiedene Flecken, nämlich:  $R_f = 0.51$  = Mischkristallsystem K;  $R_f = 0.48$  färbt bei Besprühen mit 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Erwärmen blau. Ein entsprechendes Produkt konnte nach der Säulenchromatographie nicht gefunden werden.  $R_f = 0.45$  = Mischkristallsystem L;  $R_f = 0.32$ ;  $R_f = 0.20$  (UV-aktiv), nicht untersucht;  $R_f = 0.14$  = 3 $\beta$ -Acetoxy-5,6-secoandrostan-5,17-dion-6-säurenitril;<sup>1</sup>  $R_f = 0.08$  färbt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau und  $R_f = 0$  nicht untersucht. Es wurden 20–25% der Mischkristallsystems K aus 19 und 18 erhalten. Der Gehalt an azidhaltigem Produkt ergab sich aus der N-Analyse und den NMR-Signal-Integrationen zu 70%; Fp.: von K: 211–215° (aus Äthanol) (*trans*-Dichlorid: Fp.: 217–218°);<sup>30</sup> NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.40$  (m —CHOAc);  $\delta = 4.37$  Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus  $W_{1/2} = 7$  Hz. 0.3 P);  $\delta = 3.85$  N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus  $W_{1/2} = 7$  Hz. 0.7 P);  $\delta = 0.975$  (18-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.34$  (19-CH<sub>3</sub>); IR: Azid  $\nu = 2100$  cm<sup>-1</sup> Bande mit grösserer Halbwertsbreite (vgl. weiter oben); Acetat  $\nu = 1730$  cm<sup>-1</sup>. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte durch Vergleich mit den analogen Spektren von Q und M. Ausserdem wurden 10–15% des Mischkristallsystems L bestehend aus 60% 20 und 40% 21 (aufgrund von N-Analyse und NMR-Signalintegrationen bestimmt) erhalten; Fp. von L = 220–223° (aus Äthanol); NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.28$  (m —CHOAc);  $\delta = 4.27$  Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>14ia1</sub> (2 d.  $J_{AX+BX} = 15.5$  Hz. 0.6 P);  $\delta = 3.51$  N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-H<sub>14ia1</sub> (2 d.  $J_{AX+BX} = 15.5$  Hz. 0.4 P);  $\delta = 0.85$  (18-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.14$  (19-CH<sub>3</sub>); IR: Azid  $\nu = 2100$  cm<sup>-1</sup>, charakteristisch kleine Halbwertsbreite (vgl. weiter oben); Acetat  $\nu = 1730$  cm<sup>-1</sup>. Die Strukturzuordnung erfolgte durch Vergleich mit den analogen Spektren der Mischkristallsysteme P und N.

**Pregnenolonacetat.** Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther: Aceton: Chloroform: Benzol = 15:5:20:60) zeigte ein zum Cholesterinacetat und Androstenolonacetat analoges Bild:  $R_f = 0.50$  = Mischkristallsystem M;  $R_f = 0.47$  färbt beim Besprühen mit 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nachfolgendem Erwärmen blau. Ein entsprechendes Produkt schien nach der Säulenchromatographie nicht mehr auf.  $R_f = 0.45$  = Mischkristallsystem N;  $R_f = 0.38$  (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau anfärbend);  $R_f = 0.34$ ;  $R_f = 0.28$  (UV-aktiv), nicht untersucht;  $R_f = 0.12$  = 3 $\beta$ -Azetoxy-5,6-secopregnan-5,20-dion-6-säurenitril;<sup>1</sup>  $R_f = 0$  nicht untersucht. Es wurden 17–20% des Mischkristallsystems M erhalten, das nach N-Analyse und Integration der entsprechenden NMR-Signale 90% 23 zusammen mit 10% 22 enthielt. Fp. von M: 162–164° (entsprechendes Dichlorid: Fp.: 200–201°).<sup>31</sup> NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.35$  (m —CHOAc);  $\delta = 4.36$  Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus  $W_{1/2} = 7$  Hz. 0.1 P);  $\delta = 3.84$  N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-H<sub>14q</sub> (diffus  $W_{1/2} = 7$  Hz. 0.9 P);  $\delta = 0.64$  (18-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.25$  (19-CH<sub>3</sub>). IR: Azid  $\nu = 2100$  cm<sup>-1</sup>. Bande mit grösserer Halbwertsbreite (vgl. weiter oben); Acetat  $\nu = 1725$  cm<sup>-1</sup>; Ketocarbonyl  $\nu = 1695$  cm<sup>-1</sup>.

Die Strukturzuordnung erfolgte durch Vergleich mit den analogen NMR-Spektren von Q und K einerseits und dem NMR-Spektrum von 22 andererseits. Ausserdem wurden etwa 10% des Mischkristallsystems N isoliert, das der Integration der zugeordneten NMR-Signale entsprechend aus 60% 24 und 40% 25 bestand. Fp. von N: 169–175° (5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -Dichloro-3 $\beta$ -acetoxypregnenolon: Fp.: 174–176°).<sup>31</sup> NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.29$  (m —CHOAc);  $\delta = 4.35$  Cl-C<sub>6</sub>-H<sub>14ia1</sub> (2 d.  $J_{AX+BX} = 14.5$  Hz. 0.6 P);  $\delta = 3.35$  N<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-H<sub>14ia1</sub> (2 d.  $J_{AX+BX} = 15$  Hz. 0.4 P);  $\delta = 0.62$  (18-CH<sub>3</sub>);  $\delta = 1.11$  (19-CH<sub>3</sub>); IR: Azid  $\nu = 2100$  cm<sup>-1</sup>. Bande mit charakteristisch kleiner Halbwertsbreite (vgl. weiter oben); Acetat  $\nu = 1728$  cm<sup>-1</sup>; Ketocarbonyl  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup>. Die Strukturzuordnung erfolgte durch Vergleich mit den analogen NMR-Spektren der Mischkristallsysteme P und L.

**Reaktion des 1-Methylcyclohexen-1 mit ClN<sub>3</sub> (Bildung von 26).** 340 mg 1-Methylcyclohexen-1 werden mit der 4-fachen molaren Menge ClN<sub>3</sub> umgesetzt. Nach Chromatographie (Petroläther: Aceton = 9:1) wurden 160 mg ( $R_f = 0.55$ ) eines azidhaltigen, nicht weiter untersuchten Gemisches und 100 mg = 15% 26 isoliert. 26 erwies sich als gaschromatographisch einheitlich (stereochemisch ungeklärt); IR: Azid  $\nu = 2108$  cm<sup>-1</sup>. Bande mit Inflexion; NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.7$  (m breit —CHN<sub>3</sub>, 1 P);  $\delta = 4.1$  (2 d.  $J_{AX+BX} = 15$  Hz. —CHCl, 1 P).

Katalytische Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig gab nach Acetylierung des mit 10%igem NaOH freigesetzten Amins (Ac<sub>2</sub>O/Pyridin) 2-Acetamino-1,6-dichloro-1-methylcyclohexan 26a. Fp.: 167–170° (aus Cyclohexan). Die Enthalogenierung mit Busch-Katalysator lieferte zunächst ein Cl-freies Acetaminderivat, welches zufolge seines Mindergehalts an H noch einmal über PtO<sub>2</sub> in Eisessig zum *trans*-1-acetamino-2-methylcyclohexan (Fp.: 118–122°)<sup>32</sup> hydriert werden müsste.

**Danksagungen**—Der CIBA-GEIGY AG-Basel, sei für die Unterstützung der Arbeiten aufrichtig gedankt.

Der Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich, A-1010 Wien, Liebiggasse 5. förderte diese Arbeit in grosszügiger Weise mit dem Projekt Nr. 1029/1969.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> E. Zbiral und G. Nestler. *Tetrahedron* **26**, 2945 (1970). gilt als I. Mitteilung in der Reihe: Reaktionen mit polyvalenten Jodverbindungen
- <sup>2</sup> D. F. Banks. *Chem. Rev.* **66**, 243 (1966)
- <sup>3</sup> R. Crigee. *Oxidation in Organic Chemistry* p 365. Academic Press. N.Y. (1965)
- <sup>4</sup> z. B. E. Vilsmaier. *Liebigs Ann.* **735**, 65 (1969)  
D. D. Tanner und P. B. van Bostelen. *J. Org. Chem.* **32**, 1517 (1967)  
D. D. Tanner und G. C. Gidley. *Ibid* **33**, 38 (1968)  
J. G. Traynham und De Witt G. Stone, Jr. *Ibid* **35**, 2025 (1970)
- <sup>5</sup> B. S. Garvey. L. F. Halley und C. F. H. Allen. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1827 (1937);  
H. Schmidt und H. Meinert. *Angew. Chem.* **72**, 109 (1960);  
W. Bockemüller. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 522 (1931);  
Ch. S. Rondstedt. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3054 (1969);  
M. Schmeisser. K. Dahmen und P. Sartori. *Chem. Ber.* **103**, 307 (1970)
- <sup>6</sup> N. W. Alcock und T. C. Waddington. *J. Chem. Soc.* 4103 (1963)  
<sup>a</sup> R. Neu. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 1505 (1939)
- <sup>7</sup> J. Thiele und W. Peter. *Liebigs Ann.* **369**, 149 (1909)
- <sup>8</sup> J. Thiele und W. Peter. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **48**, 2842 (1905);  
W. Peter. *Liebigs Ann.* **369**, 128 (1909);  
G. P. Baker. F. G. Mann. N. Sheppard und A. J. Tetlow. *J. Chem. Soc.* 3721 (1965);  
W. Raum. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 3232 (1894);  
J. Andrews und R. M. Keefer. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4218 (1959)
- <sup>9</sup> D. D. Tanner und G. C. Gidley. *Canad. J. Chem.* **46**, 3537 (1968)
- <sup>10</sup> E. Zbiral und K. Kisch. *Tetrahedron* **25**, 1545 (1969)
- <sup>11</sup> E. Zbiral und K. Kisch. *Tetrahedron Letters* **15**, 1167 (1969)
- <sup>12</sup> R. M. Keefer und L. J. Andrews. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1891 (1952)  
F. M. Beringer und H. S. Schultz. *Ibid* **77**, 5533 (1955)  
G. Heublein. *Z. Chem.* **9**, 281 (1969)
- <sup>13</sup> K. Ponsold und D. Eichhorn. *Ibid.* **8**, 59 (1968)
- <sup>14</sup> F. Minisci. R. Galli und M. Cecere. *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 67 (1964)
- <sup>15</sup> A. Hassner und F. Boerwinkle. *Tetrahedron Letters* **38**, 3309 (1969)
- <sup>16</sup> G. Nestler. Diss. Univ. Wien
- <sup>17</sup> C. W. Shoppee. T. E. Bellas. R. E. Lack und S. Sternhell. *J. Org. Chem.* **30**, 2483 (1965)
- <sup>18</sup> J. v. Braun. H. Gruber und G. Kirschbaum. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 3668 (1922)
- <sup>19</sup> K. Kisch und E. Zbiral. *Tetrahedron* **26**, 1417 (1970)  
E. Zbiral, G. Nestler und K. Kisch. *Ibid* **26**, 1426 (1970)  
E. Zbiral. Synthesis, im Erscheinen
- <sup>20</sup> E. Zbiral und A. Stütz. *Tetrahedron* im Erscheinen
- <sup>21</sup> S. J. Cristol und G. J. Nachtigall. *J. Org. Chem.* **32**, 3727 (1967);
- <sup>22</sup> P. G. Holton, A. D. Cross und A. Bowers. *Steroids* **2**, 71 (1963)
- <sup>23</sup> A. Hassner und J. S. Teeter. *J. Org. Chem.* **35**, 3397 (1970)
- <sup>24</sup> S. Masson und A. Thuillier. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4368 (1969)
- <sup>25</sup> C. J. Berg und E. S. Wallis. *J. Biol. Chem.* **162**, 683 (1946)  
D. H. R. Barton und E. Miller. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 370 (1950)  
R. Jaquesy und J. Levisalles. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4368 (1966)
- <sup>26</sup> A. Hassner und F. Boerwinkle. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 217 (1968)
- <sup>27</sup> D. Nightingale und V. Tweedie. *Ibid.* **66**, 1968 (1944)
- <sup>28</sup> S. J. Cristol und G. J. Nachtigall. *J. Org. Chem.* **32**, 3738 (1967)
- <sup>29</sup> S. P. J. Maas und J. G. De Heus. *Rec. Trav. Chim.* **77**, 531 (1958)
- <sup>30</sup> H. Mori und J. Yamada. *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **11**, 1418 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 6906e (1964)
- <sup>31</sup> F. A. Cutler Jr., L. Mandell und D. Shew. *J. Org. Chem.* **24**, 1621 (1959)
- <sup>32</sup> V. I. Sokolow. N. B. Rodina und O. A. Reutov. *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 955 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 8957a (1966)