

Heterocyclenbildung mit Enaminen

Christian Bischoff und Edith Schröder

Berlin, Zentrum für Selektive Organische Synthese, KAI e. V.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1991

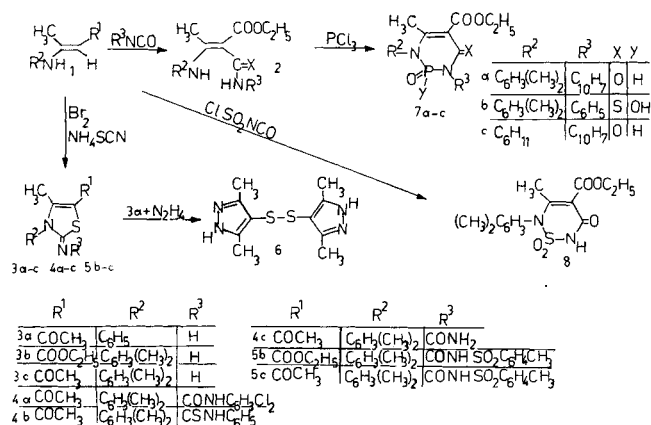
Herrn Prof. Dr. D. Martin zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterocycles from Enamines

Abstract. Aminoacrylderivatives (**1**) and $\text{Br}_2/\text{NH}_4\text{SCN}$ form iminothiazolinones **3a–c** and with chlorosulfonylisocyanate thiadiazinonedioxide **8**. Reaction of **3a** with hydrazine yields disulfide **6**. Compound **2** and PCl_3 yield diazaphosphorines **7a–c**. By reaction of pyrimidinone **9** with NaOCl , $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ or

$\text{Br}_2/\text{NH}_4\text{SCN}$ dichloropyrimidinone **10**, dichlorooxaziridine **16**, and thiocyanate **13** are formed. Octahydroquinazolinone (**17**) and NaOCl or $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ form chloroderivatives **18**, **19** and **20**, **18** with peracid oxaziridine **22**. Compounds **16**, **21**, **22** and **13** with NaOCl form N-chloroderivatives **23**, **24**, **25** and **26** resp.

Bei der Umsetzung von Enaminen mit Elektrophilen findet der Angriff des Elektrophils nicht am Stickstoffatom, sondern an der olefinischen CH-Gruppe statt [1]:



So werden durch Umsetzung von **1** mit Isocyanaten Verbindungen der Struktur **2** erhalten, mit Brom/Ammoniumthiocyanat findet Rhodanierung statt, wobei unter Cyclisierung die Iminothiazoline **3a–c** gebildet werden [2]. Umsetzung der Verbindung **3b** mit Isocyanat bzw. Isothiocyanat führt zu den Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten **4a** bzw. **4b**, mit o-Toluolsulfonylurethan bilden die Verbindungen **3b** und

3c die Sulfonylharnstoffe **5b** und **5c**. Bei Reaktion der Verbindung **3a** mit Hydrazin entsteht das Disulfid **6**. Lässt man auf die entspr. Amino-acrylsäureamide (**2**) Phosphortrichlorid einwirken, so werden die 1,3,2-Diazaphosphorine **7a–c** gebildet. Im Falle der Verbindung **7b** erfolgte im Verlauf der Umsetzung Oxidation des dreiwertigen Phosphors zum fünfwertigen Phosphor.

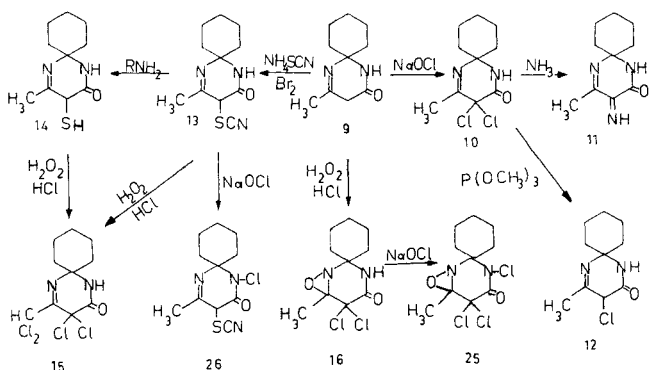
Die Bildung von 1,3,2-Diazaphosphorinen wurde von Roth, Lenig und Stock [3] durch Umsetzung von Phosphorsäurediamidestern mit Malonsäuredichloridderivaten und von Kornuta u. Mitarb. [4] durch Umsetzung von Diaminen, Dinitrilen oder Enaminonitrilen mit Phosphorpentachlorid beschrieben. Hierbei wurden Diazaphosphorine mit 5-wertigem Phosphor gebildet.

Das Enamin **1** reagiert mit Chlorsulfonylisocyanat zum Thiadiazinondioxid **8** [5].

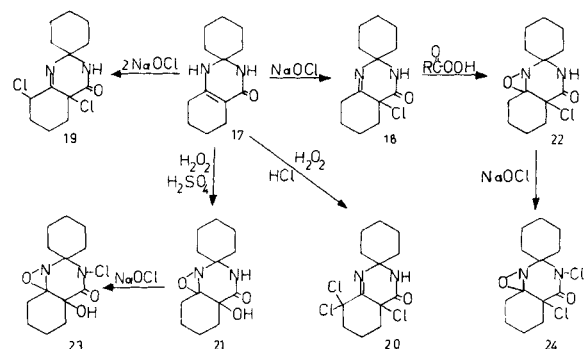
Das durch die Untersuchungen von T. Kato [6] leicht zugänglich gewordene Aminocrotonsäureamid bildet bei Umsetzung mit Cyclohexanon das Pyrimidinderivat **9**, welches mit Natriumhypochlorit unter Bildung des Dichlorpyrimidinons **10** reagiert. Bei dieser Umsetzung wird das geminale C-Dichlorsubstitutionsprodukt **10** gebildet. Der elektrophile Angriff erfolgt bei **9**, ähnlich wie bei den ringoffenen Enaminen, an der olefinischen CH-Gruppe. Eine N-Chlorierung findet überraschenderweise nicht statt.

Die Dichlorverbindung **10** reagiert mit Ammoniak unter Substitution der geminalen Chloratome zum Iminoderivat **11**, mit Trimethylphosphit tritt reduktive Dechlorierung von **10** unter Bildung der Monochlorverbindung **12** ein.

Läßt man auf das Pyrimidinon **9** Brom/Ammoniumrhodanid einwirken, so tritt Rhodanierung unter Bildung des Thiocyanats **13** ein. Das Thiocyanat **13** läßt sich durch Amine unter Abspaltung der Cyangruppe in die Verbindung **14** überführen.



Während aus **13** und auch aus **14** mit Wasserstoffperoxid/HCl [7] die Tetrachlorverbindung **15** gebildet wird, entsteht bei Umsetzung von **9** mit Wasserstoffperoxid/HCl das Dichloroxaziridin **16**. Ähnlich dem Pyrimidinon **9** reagiert auch das Hydrochinazolinon **17** mit Natriumhypochlorit, auch hier findet keine N-Chlorierung statt, sondern es erfolgt C-Chlorierung, wobei die Verbindungen **18** und **19** gebildet werden.



Im Gegensatz zum Pyrimidinon **9** bildet das Hydrochinazolinon **17** bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid/Salzsäure kein Oxaziridin, sondern es entsteht die Trichlorverbindung **20**. Bei der Umsetzung von **17** mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure [8] konnten wir bereits früher das Hydroxyoxaziridin **21** erhalten. Durch Umsetzung von **18** mit Persäure wurde das der Verbindung **21** entsprechende Chloroxaziridin **22** erhalten.

Während die Ausgangsverbindungen **9** und **17** mit Natriumhypochlorit keine N-Chlorderivate bilden, ließen sich die Oxaziridine **16**, **21** und **22** in die N-Chlorderivate **23**, **24** und **25** überführen, das Thiocyanat **13** bildet die N-Chlorverbindung **26**.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Iminothiazoline (3 a – c) und (4 a – c)

10 mmol Enamin **1** und 10 mmol Ammoniumrhodanid werden in 45 ml Eisessig gelöst. Hierzu werden 0,51 ml Brom in 30 ml Eisessig bei Raumtemp. unter Wasserkühlung zugegeben. Der Niederschlag wird in wenig Wasser mit 2 n Natronlauge stark alkalisch gemacht und abgesaugt.

3-Phenyl-4-methyl-5-acetyl-2-imino-thiazolin (3 a)

Ausbeute: 27 %. F. 129 – 131 °C aus H₂O

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS	Ber.	C 62,04	H 5,21	N 12,05	S 13,80
(232,2)	Gef.	C 61,72	H 5,21	N 11,82	S 13,83

3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-2-imino-thiazolin (3 b)

Ausbeute: 35 %. F. 180 – 182 °C aus Isopropanol.

C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	Ber.	C 62,04	H 6,25	N 9,65
(290,4)	Gef.	C 62,37	H 6,30	N 9,70

3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-methyl-5-acetyl-2-imino-thiazolin (3 c)

Ausbeute: 63 %. F. 140 – 143 °C aus Wasser.

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS	Ber.	C 64,32	H 6,21	N 10,71
(260,4)	Gef.	C 63,91	H 6,21	N 10,61

2-(3,4-Dichloranilinocarbonylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-5-acetyl-thiazolin (4 a)

Aus 1,3 g (5 mmol) **3 c** und 0,95 g (5 mmol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat in Toluol.

Ausbeute: 1,9 g (89 %). F. 228 – 230 °C aus Ethanol.

C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ O ₂ S	Ber.	C 56,25	H 4,29	N 9,37
(448,4)	Gef.	C 56,22	H 4,28	N 9,30

2-Anilinothiocarbonylimino-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-methyl-5-acetyl-thiazolin (4 b)

1,3 g (5 mmol) und 0,6 ml (5 mmol) Phenylisothiocyanat werden in 5 ml Methanol zusammengegeben.

Ausbeute: 1,2 g (60 %). F. 238 – 240 °C aus DMF/Methanol.

C ₂₁ H ₂₁ N ₃ OS ₂	Ber.	C 63,82	H 5,36	N 10,62
(395,6)	Gef.	C 62,80	H 5,30	N 10,39

2-Aminocarbonylimino-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-methyl-5-acetyl-thiazolin (4 c)

1,7 g (5 mmol) **3 c** · HBr werden mit 0,4 g Kaliumcyanat in Wasser umgesetzt.

Ausbeute: 1,5 g (100 %). F. 247 – 250 °C aus Methanol/Wasser.

C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	Ber.	C 59,39	H 5,66	N 13,84
(303,3)	Gef.	C 59,25	H 5,68	N 13,67

Herstellung der 2-o-Toluolsulfonylaminocarbonyl-imino-thiazolinone 5b und 5c:

Äquimolare Mengen **3b** bzw. **3c** und o-Toluolsulfonylurethan werden im Wasserstrahlvakuum ca. 2 Stdn. auf 110–140 °C erhitzt.

3-(2,6-Dimethylphenyl-4-methyl-5-acetyl-2-(o-toluolsulfonaminocarbonylimino)-thiazolin (5b)

Ausbeute: 80 %. F. 250–251 °C aus DMF/Wasser.

C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₄ S ₂	Ber.	C 57,74	H 5,06	N 9,23
(457,6)	Gef.	C 57,68	H 5,11	N 9,15
M ⁺ 457				

3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-2-(o-toluolsulfonaminocarbonylimino)-thiazolin (5c)

Ausbeute: 54,6 %. F. 224–226 °C aus Isopropanol

C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₅ S ₂	Ber.	C 56,65	H 5,16	N 8,62
(487,6)	Gef.	C 56,64	H 5,20	N 8,53
M ⁺ 487				

Bis-(3,5-dimethylpyrazol-4-yl)-disulfid (6)

2,32 g (10 mmol) **3a** werden mit 8 ml 30-proz. Hydrazinhydrat 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und zum Auskristallisieren auf ein Uhrglas gegeben.

Ausbeute: 0,4 g (31 %) F. 220 °C aus Wasser.

C ₁₀ H ₁₄ N ₄ S ₂	Ber.	47,22	H 5,77	N 22,03	S 25,21
(254,4)	Gef.	47,54	H 5,78	N 21,19	S 24,81
M ⁺ 254					

¹³C-NMR in DMSO (ppm bezogen auf TMS): 150,7 (–C=); 143,9 (–C=); 106,6 (S-C=); 11,2 (CH₃); 8,74 (CH₃).

1-Naphth-1-yl-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-1,3,2-diazaphosphorin-2,6-dion (7a)

2 g (5,2 mmol) 1-Naphth-1-ylaminocarbonyl-2-(2,6-dimethylphenylamino)-crotonsäureethylester [hergestellt aus 2-(2,6-Dimethylphenylamino)-crotonsäureethylester und Naphth-1-ylisocyanat] werden mit 8 ml Phosphortrichlorid über Nacht stehen gelassen. Es wird im Vak. einrotiert, mit Wasser versetzt, mit wenig Toluol und Ether gewaschen.

Ausbeute: 1,5 g (64 %) F. 242 °C aus Butanol.

C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O ₄ P	Ber.	C 66,96	H 5,62	N 6,25	P 6,91
(448,5)	Gef.	C 66,85	H 5,66	N 6,28	P 6,90
M ⁺ 448					

1-Phenyl-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-1,3,2-diazaphosphorin-2-on-6-thion (7b)

0,9 g (2,4 mmol) 1-Phenylaminothiocarbonyl-2-(2,6-dimethylphenylamino)-crotonsäureethylester [hergestellt aus 2-(2,6-Dimethylphenylamino)-crotonsäureethylester und Phenylsenfö] werden mit ca. 5 ml Phosphortrichlorid versetzt. Nach 3 Tagen wird i. Vak. zur Trockne eingengt, mit Wasser versetzt und der gelbe Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute: 0,9 g (87 %) F. 176–178 °C aus Butanol.

C ₂₁ H ₂₃ N ₂ O ₃ PS	Ber.	C 58,59	H 5,38	N 6,50
(430,5)	Gef.	C 58,76	H 5,49	N 6,48
M ⁺ 430				

1-Naphth-1-yl-3-cyclohexyl-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-1,3,2-diazaphosphorin-2,6-dion (7c)

Zu 1,9 g (5 mmol) 1-Naphth-1-ylaminocarbonyl-2-cyclohexylaminocrotonsäureethylester werden in Toluol unter Rückfluß 0,6 ml Phosphortrichlorid, ebenfalls in Toluol ge-

löst, zugetropft. Sobald kein Ausgangsprodukt im DC mehr nachweisbar ist wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Wasser versetzt.

Ausbeute: 0,4 g (19 %) F. 246–248 °C aus Butanol.

C ₂₃ H ₂₇ N ₂ O ₄ P	Ber.	C 64,78	H 6,38	N 6,57
(426,5)	Gef.	C 64,90	H 6,43	N 6,57
M ⁺ 426				

3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-thiadiazin-2,2,6-trioxid (8)

Zu 7 g (30 mmol) 2-(2,6-Dimethylphenyl)-crotonsäureethylester und 2,55 ml Pyridin in 150 ml Ether wird eine Lösung von 2,5 ml Chlorsulfonylisocyanat in 50 ml Ether unter Rühren und Wasserkühlung langsam zugetropft. Es wird 3 Std. nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird im Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt, abdekantiert und mit Methanol angerieben.

Ausbeute: 2,7 g (27 %) F. 165 °C aus Eisessig/Wasser

C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	Ber.	C 53,24	H 5,36	N 8,28
(338,3)	Gef.	C 53,65	H 5,40	N 8,28
M ⁺ 338				

6-Methyl-4-oxo-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (9)

50 g (0,5 mmol) 3-Aminocrotonsäureamid werden mit 56 ml destilliertem Cyclohexanon und 175 ml Isopropanol 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallene Verbindung wird abgesaugt.

Ausbeute: 43 g (48 %) F. 236 °C aus Dimethylformamid.

C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O	Ber.	C 66,63	H 8,95	N 15,52
(180,2)	Gef.	C 66,79	H 9,25	N 15,55

6-Methyl-4-oxo-5,5-dichlor-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spiro-cyclohexan (10)

2 g (11 mmol) **9** werden in 10 ml Eisessig bei Raumtemp. mit 20 ml einer 1,5 m NaOCl-Lösung versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt.

Ausbeute: 2,2 g (80 %) F. 197–200 °C aus Isopropanol.

C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	Ber.	C 48,21	H 5,66	N 11,24
(249,2)	Gef.	C 48,27	H 5,61	N 11,13
M ⁺ 248				

¹³C-NMR in CDCl₃ (ppm bezogen auf TMS): 161,0 (C=N); 157,0 (C=O); 74,9 (C); 39,2 (CH₂); 24,8 (CH₂); 21,9 (CH₂); 21,3 (CH₃).

6-Methyl-4-oxo-5-imino-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (11)

1,5 g (6 mmol) **10** werden 1,5 Std. in 100 ml konz. Ammoniak unter Rückfluß erhitzt. Es wird i. Vak. eingengt.

Ausbeute: 0,5 g (43 %) F. 167–170 °C aus Essigester

C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O	Ber.	C 62,15	H 7,82	N 21,74
(193,3)	Gef.	C 61,89	H 7,85	N 21,76
M ⁺ 193				

6-Methyl-4-oxo-5-chloro-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (12)

2 g (8 mmol) **10** werden in 8 g Trimethylphosphit 45 Min. unter Rückfluß erhitzt.

Ausbeute: 1 g (58 %) F. 214 °C aus Dioxan

C ₁₀ H ₁₅ ClN ₂ O	Ber.	C 55,94	H 7,04	N 13,05
(214,2)	Gef.	C 56,32	H 7,39	N 12,75
M ⁺ 214				

6-Methyl-4-oxo-5-thiocyanato-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (13)

Unter Wasserkühlung und unter Rühren wird zu einer Lösung von 1,8 g (10 mmol) **9** und 0,8 g Ammoniumthiocyanat in 30 ml Eisessig eine Lösung von 0,5 ml Brom in 10 ml Eisessig zugetropft. Es fällt ein dicker Kristallbrei aus, der über Nacht stehen gelassen wird. Es wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 2,2 g (93 %) F. 202 – 204 °C aus DMF/Wasser

$C_{11}H_{15}N_3OS$	Ber.	C 55,66	H 6,37	N 17,71
(237,3)	Gef.	C 55,78	H 6,44	N 17,78
		M ⁺ 237		

6-Methyl-4-oxo-5-mercapto-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (14)

0,6 g (2,5 mmol) **13** werden in 4 ml Isopropylamin bei Raumtemp. 30 Min. gerührt. Es wird über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0,4 g (75 %) F. 274 °C aus Eisessig.

$C_{10}H_{16}N_2OS$	Ber.	C 56,65	H 7,15	N 13,22
(212,3)	Gef.	C 56,47	H 7,26	N 13,11
		M ⁺ 212		

6-Dichlormethyl-5,5-dichlor-4-oxo-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin-2-spirocyclohexan (15)

0,3 g (12,6 mmol) **13** werden mit 10 ml 36-proz. Wasserstoffperoxid und 10 ml konz. Salzsäure vermischt. Es wird zeitweilig mit Wasser gekühlt und gerührt. Nach 3 Std. wird abgesaugt. Verbindung **15** läßt sich analog auch aus **14** herstellen.

Ausbeute: 1,85 g (45 %) F. 179 – 181 °C aus DMF/Wasser.

$C_{10}H_{12}Cl_4N_2O$	Ber.	C 37,77	H 3,08	N 8,81	Cl 44,59
(318,0)	Gef.	C 37,91	H 3,85	N 8,73	Cl 44,37

¹³C-NMR in DMSO (ppm bezogen auf TMS): 158,2 (C=N); 156,1 (CO); 75,1 (C); 67,8 (CCl₂); 38,7 (CH₂); 24,4 (CH₂); 21,6 (CH₂);

6a-Methyl-5-oxo-6,6-dichlor-perhydro-oxaziridino[2,3-c]pyrimidin-3-spirocyclohexan (16)

0,9 g (5 mmol) **9** werden mit 5 ml 36-proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Es tritt Lösung ein. Der Ansatz wird unter Umrühren mit einem Glasstab mit Wasser gekühlt, sobald die Temperatur ansteigt. Im Verlaufe der Reaktion fällt das Reaktionsprodukt aus.

Ausbeute: 0,7 g (53 %) F. 161 – 162 °C aus Butanol.

$C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_2$	Ber.	C 45,30	H 5,32	N 10,57
(265,1)	Gef.	C 45,41	H 5,32	N 10,57
		M ⁺ 264		

¹³C-NMR in CDCl₃ (ppm bezogen auf TMS) 160,4 (C=O); 84,8 (OCN); 79,8 (CCl₂); 73,8 (C); 36,9 (CH₂); 35,9 (CH₂); 24,7 (CH₂); 21,7 (CH₂); 21,1 (CH₃); 18,0 (CH₃).

4-Oxo-4a-chlor-2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydrochinazolin-2-spirocyclohexan (18)

Zu 11 g (50 mmol) **17** [8] werden in 220 ml Methanol unter Eis/Wasser-Kühlung 50 mmol NaOCl-Lösung zugetropft. Es wird 30 Min. nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 13,5 g (93 %) F. 164 °D aus Methanol.

$C_{13}H_{19}ClN_2O$	Ber.	C 61,29	H 7,29	N 10,99
(254,1)	Gef.	C 61,63	H 7,71	N 11,00

4-Oxo-4a,8-dichlor-2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydrochinazolin-2-spirocyclohexan (19)

11 g (50 mmol) **17** [8] in 220 ml Methanol werden mit 100 mmol NaOCl-Lösung wie bei **18** umgesetzt.

Ausbeute: 13,5 g (93 %) F. 140 °C aus Methanol.

$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O$	Ber.	C 53,99	H 6,27	N 9,69
(289,2)	Gef.	C 54,10	H 6,41	N 9,59
		M ⁺ 289		

4-Oxo-4a,8,8-trichlor-2,3,4,5,6,7,8-octahydrochinazolin-2-spirocyclohexan (20)

Zu 2,2 g (10 mmol) **17** [8] in 10 ml konz. Salzsäure werden 10 ml 36-proz. Wasserstoffperoxid unter Rühren zuge- tropft. Unter Erwärmung fällt ein Niederschlag aus.

Ausbeute: 2,2 g (67,7 %) F. 200 – 202 °C aus Eisessig/Wasser.

$C_{13}H_{17}Cl_3N_2O$	Ber.	C 48,09	H 5,58	N 8,63
(324,6)	Gef.	C 48,13	H 5,40	N 8,62
		M ⁺ 324		

5a-Chlor-5-oxo-perhydro-oxaziridino[3,2-j]chinazolin-3-spirocyclohexan (22)

Zu 4,1 g (16 mmol) **18** in 200 ml Dichlormethan werden 10 g 55-proz. 3-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemp. unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht stehen gelassen. Es wird i. Vak. einrotiert. Der Rückstand wird mit Ether gewaschen.

Ausbeute: 2,4 g (55,3 %) F. 182 – 184 °C aus DMF.

$C_{13}H_{19}ClN_2O_2$	Ber.	C 57,75	H 7,07	N 10,35
(270,8)	Gef.	C 57,75	H 7,35	N 10,38
		M ⁺ 270		

4-Chlor-5a-hydroxy-5-oxo-perhydro-oxaziridino[3,2-j]chinazolin-3-spirocyclohexan (23)

Zu 4 g (15,8 mmol) **21** [8] in 25 ml Eisessig werden unter Rühren 25 ml 0,6 n NaOCl-Lösung getropft. Es wird über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.

Ausbeute: 3,7 g (81,5 %) F. 169 – 171 °C aus Toluol/Hexan.

$C_{13}H_{19}ClN_2O_3$	Ber.	C 54,45	H 6,68	N 9,77
(286,8)	Gef.	C 54,59	H 6,76	N 9,72
		M ⁺ 286		

4,5a-Dichlor-5-oxo-perhydro-oxaziridino[3,2-j]chinazolin-3-spirocyclohexan (24)

Umsetzung von **22** mit NaOCl analog **23**.

Ausbeute: 89 % F. 162 – 164 °C aus Methanol.

$C_{13}H_{18}Cl_2O_2$	Ber.	C 51,15	H 5,94	N 9,17	Cl 23,23
(305,2)	Gef.	C 51,47	H 6,04	N 9,15	Cl 22,41
		M ⁺ 305			

5a-Methyl-5-oxo-4,6-trichlor-perhydro-oxaziridino[2,3-c]pyrimidin-3-spirocyclohexan (25)

Umsetzung von **16** mit NaOCl analog **23**.

Ausbeute: 79 % F. 115 °C aus Eisessig.

$C_{10}H_{13}Cl_3N_2O_2$	Ber.	C 40,10	H 4,37	N 9,35
(299,5)	Gef.	C 40,05	H 4,35	N 9,28

¹³C-NMR in CDCl₃ (ppm bezogen auf TMS) 157,4 (CO); 85,2 (OCN); 83,8 (C); 81,2 (CCl₂); 35,2 (CH₂); 32,6 (CH₂); 24,7 (CH₂); 22,3 (CH₂); 22,2 (CH₂); 18,0 (CH₃).

*3-Chlor-6-methyl-4-oxo-5-thiocyanato-2,3,4,5-tetrahydro-pyrimidin-2-spirocyclohexan (26)*Umsetzung von **13** mit NaOCl analog **23**.

Ausbeute 68 % F. 124 – 125 °C aus Methanol.

C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ OS	Ber.	C 48,61	H 5,19	N 15,46
(271,8)	Gef.	C 48,39	H 5,18	N 15,19
		M ⁺ 270		

[4] P. Kornuta, A. Kalenskaja, W. Schewtschenko, J. allg. Chem. (russ.) **41** (1971) 2390[5] D.N. Dhar, K.S.K. Murphy, Synthesis **1986**, 437[6] T. Kato, Tetrahedron **23** (1967) 2965[7] Zur Chlorierung mit HCl/H₂O₂ s. „Peroxygen Compounds in Organic Synthesis: Halogenation using H₂O₂“, Firmenschrift A 1.1.3.2 der Peroxidchemie GmbH, Höllriegelskreuth[8] Ch. Bischoff, J. Prakt. Chem. **318** (1976) 848**Literatur**[1] S. Hünig, H. Hoch, Fortschr. Chem. Forsch. **14** (1970) 253[2] B. Schulze, M. Mühlstädt, I. Schubert, Z. Chem. **19** (1979) 41[3] H. Roth, A. Lenig, W. Stock, Ger. Offen. 2,600,665; Chem. Abstr. 168102e **87**

Korrespondenzanschrift:

Dr. Ch. Bischoff

Zentrum für Selektive Organische Synthese, KAI e. V.

Rudower Chaussee 5

O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland