

## Über die Umsetzung von Benzofuroxan mit Ketonen

Kurt Heyns\*, Ernst Behse und Wittko Francke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 5. Mai 1980

Durch Umsetzung von verzweigten Ketonen **4** mit Benzofuroxan (**1**) in Gegenwart von Ammoniak werden *o*-chinoide 2-Amino-2,3-dihydro-2,3,3-trialkylchinoxalin-1,4-dioxe (**6**), in Gegenwart von KOH die analogen 2-Hydroxyverbindungen erhalten. Der Einsatz von Acetylcycloalkanen (**15**) führt zur Synthese von Spiroverbindungen **16**. Als Reduktionsprodukte der genannten Verbindungen werden 1,2-Dihydro-2,2,3-trialkyl-1-chinoxalinol-4-oxide **19**, **22**, **23**, 1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3-trialkylchinoxaline **21**, **24**, **25** und 1,2-Dihydro-2,2,3-trialkylchinoxaline **20**, **26** bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erhalten.

### Reaction of Benzofuroxan with Ketones

Reaction of branched-chain ketones **4** with benzofuroxan (**1**) in the presence of ammonia yields *o*-quinoid 2-amino-2,3-dihydro-2,3,3-trialkylquinoxaline 1,4-dioxides **6**. The same procedure with KOH catalysis gives the corresponding 2-hydroxy compounds. A synthesis of spiro compounds **16** by using acetylcycloalkanes **15** in this reaction is described. Under different reaction conditions, the reduction products of these compounds were 1,2-dihydro-2,2,3-trialkyl-1-quinoxalinol 4-oxides **19**, **22**, **23**, 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,3-trialkylquinoxalines **21**, **24**, **25**, and 1,2-dihydro-2,2,3-trialkylquinoxalines **20**, **26**.

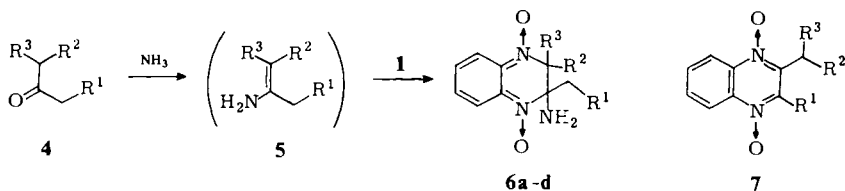
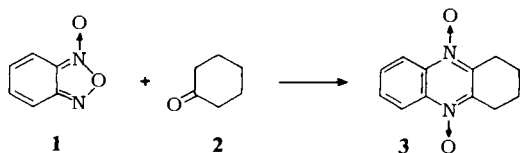
Die Reaktion von Benzofuroxan (**1**) mit Nucleophilen führt unter basischen Bedingungen zu einer Vielzahl heterocyclischer Verbindungen<sup>1)</sup>. Die Umsetzung von **1** mit Cyclohexanon (**2**) in Gegenwart von Triethylamin oder Kaliumhydroxid liefert 2,3-Tetramethylenchinoxalin-1,4-dioxid (1,2,3,4-Tetrahydrophenazin-5,10-dioxid) (**3**)<sup>2)</sup>.

Wir stellten fest, daß Ketone mit  $\alpha$ -ständigem Methinproton (**4**) in Gegenwart von Ammoniak über die Enamine **5** in hohen Ausbeuten mit **1** zu den bisher nicht beschriebenen *o*-chinoiden 2-Amino-2,3-dihydro-2,3,3-trialkylchinoxalin-1,4-dioxiden (**6**) reagieren.

Wir setzten 3-Methyl-2-butanon, 3-Methyl-2-pentanon, 2,4-Dimethyl-3-pentanon und 2-Methyl-3-heptanon in guten Ausbeuten zu den entsprechend substituierten Verbindungen **6a–d** um.

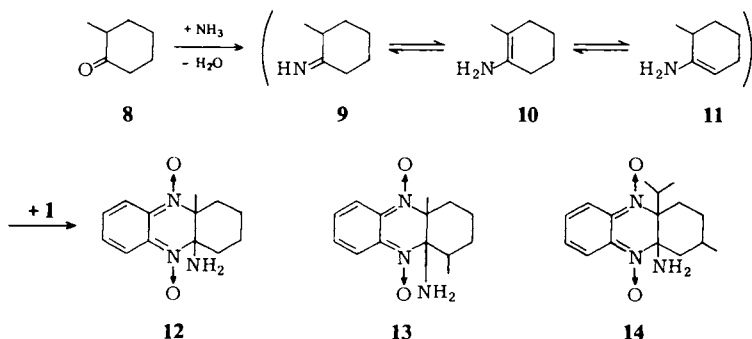
Aliphatische Ketone, die benachbart zur Carbonylfunktion sowohl eine Methin- als auch eine Methylengruppierung aufweisen, reagieren mit **1** zu Gemischen aus **6** und 2,3-Dialkylchinoxalin-1,4-dioxiden (**7**).

Aus 2-Methylcyclohexanon (**8**) erhält man in Methanol mit **1** und Ammoniak ausschließlich das 4a-Aminohexahydrophenazin-5,10-dioxid **12**. Überraschenderweise reagiert **1** also nur mit dem im tautomeren Gleichgewicht mit **9** und **11** stehenden Enamin **10** mit tetrasubstituierter Doppelbindung<sup>3)</sup>.

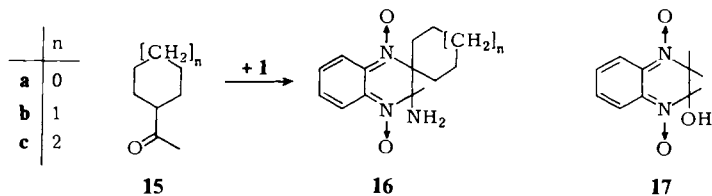


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	Me	Me
b	H	Me	Et

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
c	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Me	Me
d	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Me	Me



Andere  $\alpha$ -alkylsubstituierte cyclische Ketone reagieren entsprechend. Durch Umsetzung von 2,6-Dimethylcyclohexanon erhielten wir 13 und aus Menthon 14. Acetylcycloalkane 15 ergeben unter gleichen Reaktionsbedingungen in hohen Ausbeuten die Spiroverbindungen 16.



Dagegen reagieren Cyclopropylmethylketon, Dicyclopropylketon und 9-Acetylfluoren nicht mit 1. Dies kann auf sterische Hinderung bei der Bildung des zur Reaktion erforderlichen Enamins vom Typ 10 zurückgeführt werden.

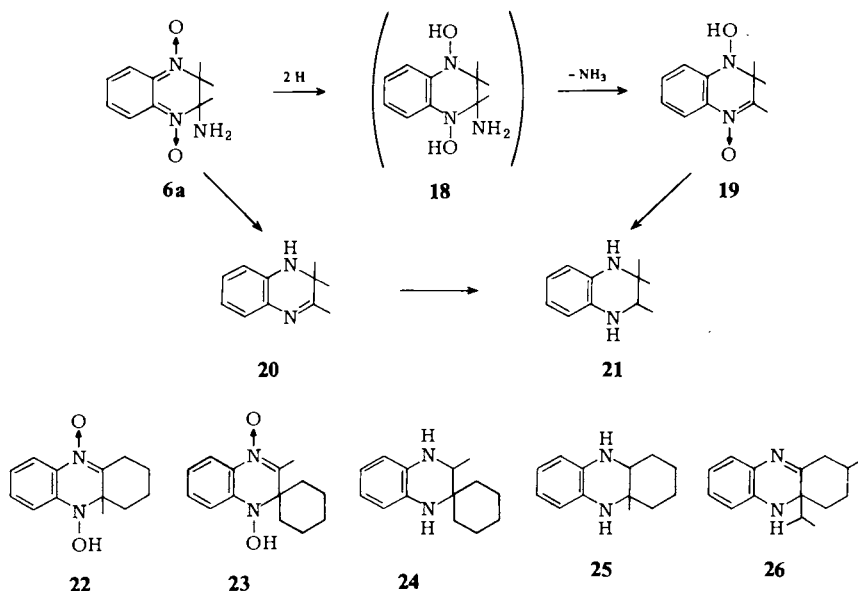
Bei der Umsetzung von 3-Methyl-2-butanon mit **1** in methanolischer Kaliumhydroxidlösung erhält man das 2,3-Dihydro-2-chinoxalinol-1,4-dioxid **17**.

Die Bildung dieser Substanz erfordert ein zu **10** analoges Enolat als Zwischenprodukt. 2,3-Dihydro-2-chinoxalinol-1,4-dioxide bzw. die entsprechenden 2-Aminoverbindungen sind als Zwischenstufen bei der Reaktion von Benzofuroxan mit Ketonen unter Einwirkung von Alkalihydroxid oder Ammoniak postuliert worden<sup>2,4)</sup>. Mit den vorstehend beschriebenen neuen Substanzen werden erstmals solche Verbindungen experimentell zugänglich.

### Reduktion der 2-Amino-2,3-dihydro-2,3-trialkylchinoxalin-1,4-dioxide **6**

Durch Reduktion der Amine **6** haben wir drei neue Verbindungsklassen erhalten. Die Hydrierung von **6a** über Palladium/Kohle mit einem mol Wasserstoff führt über das nicht faßbare Chinoxalindiol **18** unter Abspaltung von Ammoniak zum 1,2-Dihydro-1-chinoxalinol-4-oxid **19**. Weitere Umsetzung bis zu einer Gesamtaufnahme von vier mol Wasserstoff liefert 1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3-trimethylchinoxalin (**21**).

Unter gleichen Bedingungen wurden aus **12** das Hexahydro-5-phenazinol-10-oxid **22** und aus **16b** die Spiroverbindung **23** gewonnen. Diese ließ sich unter Aufnahme von 2 weiteren mol Wasserstoff zu **24** reduzieren.



Tropft man zur tiefroten methanolischen Lösung von **6a** bis zur Entfärbung eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumdithionit<sup>5)</sup>, so läßt sich das entstandene **20** zu **21** weiterreduzieren, das sich somit auf zweierlei Wegen erhalten läßt. Die katalytische Hydrierung erfolgte allerdings mit wesentlich größerer Ausbeute.

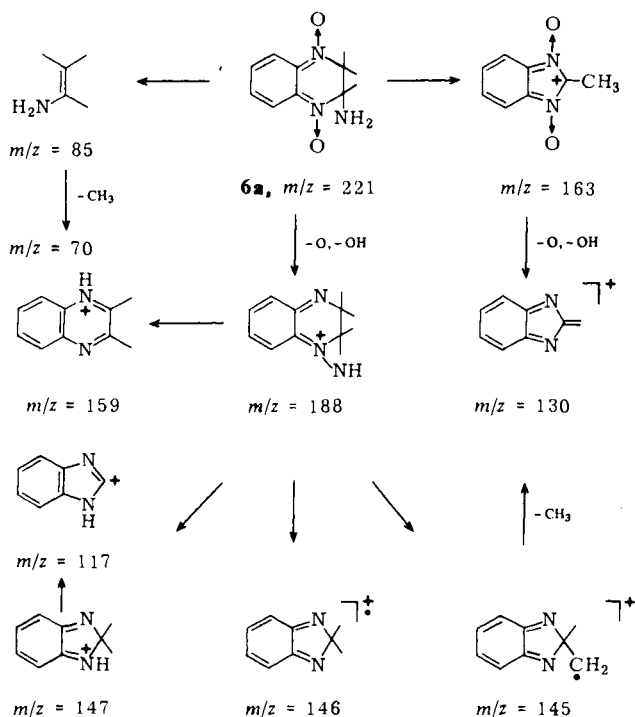
Durch Reduktion mit überschüssigem Dithionit wurden **25** und **26** aus **12** bzw. **14** dargestellt.

## Spektroskopische Untersuchungen

2-Amino-2,3-dihydro-2,3,3-trialkylchinoxalin-1,4-dioxide zeigen in ihren spektroskopischen Daten typische Charakteristika. Im Infrarotspektrum liegen die intensivsten Banden bei 1410–1390 und 1110–1090  $\text{cm}^{-1}$ , die als N–O-Streckschwingungen gedeutet werden können. Doppelbanden bei 3380–3350  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen N–H-Valenzschwingungen der primären Aminogruppe; N–H-Deformationsschwingungen werden durch mittelstarke Banden bei 1600–1590  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt. Die C–H-Schwingungen des ungesättigten Ringsystems treten als mittelstarke, breitere Banden bei 860–810 und als starke, scharfe Banden bei 745–735  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Im UV-Spektrum von **6a** in Methanol findet man zwei Maxima bei 257 nm ( $\epsilon = 18100$ ) und 477 (7980), die bei allen dargestellten 2,3-Dihydrochinoxalin-1,4-dioxiden beobachtet werden können.

Schema 1. MS-Fragmentierungsschema von **6a**



In den Massenspektren aller 2-Amino-2,3-dihydro-2,3,3-trialkylchinoxalin-1,4-dioxide bilden das durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Molekül-Ion entstammende Enamin oder ein daraus gebildetes Folge-Ion den Basispeak. Neben der Retrosplattung finden weitere Fragmentierungen statt, wobei überwiegend Ringverengung unter Austritt der üblichen Bruchstücke wie HCN,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Alkylreste beobachtet wird. Charakteristisch ist die Abspaltung von O + OH (33 Masseneinheiten) aus dem Molekül-Ion, wie sie entsprechend auch in Alkyl-chinoxalin-1,4-dioxiden gefunden wird<sup>6)</sup>. In Schema 1 ist ein vereinfachtes Fragmentierungsschema der Verbindung **6a** wiedergegeben. Die exakten Massen der angeführten Ionen sind durch Hochauflösung erhalten worden.

Das Massenspektrum von **19** zeigt neben der Abspaltung einer Methylgruppe ( $m/z = 191$ ) aus dem Molekül-Ion sukzessiven Verlust von Sauerstoff und Hydroxyl bzw. Wasser zu  $m/z = 159$ , 158 und 157. Die weitere Fragmentierung über Benzimidazol-Ionen entspricht der von **6a** bzw. von Alkylchinoxalinen<sup>7)</sup>. Bei den aromatischen Verbindungen **20** und **21** werden die Massenspektren von überragenden Basis-Ionen  $M^+ - CH_3$  beherrscht. Charakteristische Bruchstücke in den Massenspektren der verschiedenen Substanzen finden sich neben Angaben über wichtige IR-Banden im experimentellen Teil.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf mit Kieselgel GF<sub>254</sub> beschichteten Platten verfolgt; Laufmittel Benzol/Aceton (10:1). – Schmelzpunkte: Kofler-Schmelzpunkt-mikroskop, unkorrigiert. – Infrarot-Spektren: Geräte 137 und 257 von Perkin-Elmer. UV-Spektren: Spektrometer 137 von Perkin-Elmer. – Massenspektren: 70 eV, Massenspektrometer SM 1/Varian-MAT mit Direkteinlaß.

**2,3-Dihydro-2,3,3-trimethyl-2-chinoxalinamin-1,4-dioxid (6a):** In die Lösung von 17.2 g (0.20 mol) 3-Methyl-2-butanon in 200 ml Methanol wurde unter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Unter Rühren wurden 27.2 g (0.20 mol) **1** hinzugefügt, wobei sich die Reaktionslösung intensiv dunkelrot färbte. Es wurde wiederholt Ammoniak eingeleitet, wobei die Temperatur zwischen 30 und 40°C gehalten wurde. Nach 6 h wurde auf –30°C gekühlt und der dunkelrote Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol wurde bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet; Ausb. 38 g (86%), Schmp. 136°C (Zers.). – IR: 3350, 3240, 1590, 1475, 1410, 1375, 1330, 1300, 1220, 1195, 1105, 1080, 860, 745 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/z = 221$  (7%), 163 (32), 159 (17), 133 (21), 117 (18), 92 (13), 85 (81), 70 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (221.3) Ber. C 59.71 H 6.84 N 18.99 Gef. C 59.67 H 6.89 N 19.02

Die im folgenden beschriebenen *o*-chinoiden Verbindungen wurden unter identischen Bedingungen dargestellt.

**3-Ethyl-2,3-dihydro-2,3-dimethyl-2-chinoxalinamin-1,4-dioxid (6b):** Ansatz: 20.0 g (0.20 mol) 3-Methyl-2-pentanon und 27.2 g (0.20 mol) **1**. Ausb. 28.6 g (61%), Schmp. 110°C (Zers.). – IR: 3340, 3250, 1585, 1460, 1400, 1360, 1325, 1295, 1260, 1180, 1105, 820, 755 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/z = 235$  (8%), 163 (66), 159 (11), 146 (13), 133 (13), 99 (89), 93 (12), 92 (13), 84 (100), 77 (22), 76 (14).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (235.3) Ber. C 61.26 H 7.28 N 17.86 Gef. C 61.30 H 7.30 N 17.90

**2,3-Dihydro-2-isopropyl-3,3-dimethyl-2-chinoxalinamin-1,4-dioxid (6c):** Ansatz: 12.4 g (0.10 mol) 2,4-Dimethyl-3-pentanon und 13.6 g (0.10 mol) **1**. Ausb. 6.0 g (25%), Schmp. 93–95°C (Zers.). – IR: 3250, 1585, 1460, 1400, 1300, 1180, 1090, 850, 755 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/z = 249$  (5%), 191 (10), 125 (11), 113 (100), 98 (35), 77 (9), 76 (13), 70 (14).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (249.3) Ber. C 62.63 H 7.68 N 16.85 Gef. C 62.64 H 7.71 N 16.78

**2-Butyl-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-2-chinoxalinamin-1,4-dioxid (6d):** Ansatz: 12.8 g (0.10 mol) 2-Methyl-3-heptanon und 13.6 g (0.10 mol) **1**. Ausb. 15.0 g (57%), Schmp. 25–30°C. – IR: 3300, 1470, 1415, 1380, 1335, 1305, 1185, 1105, 755 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (263.3) Ber. C 63.85 H 8.04 N 15.96 Gef. C 63.87 H 7.92 N 15.88

**1,2,3,4,4a,10a-Hexahydro-10a-methyl-4a-phenazinamin-5,10-dioxid (12):** Ansatz: 11.2 g (0.10 mol) 2-Methylcyclohexanon (**8**) und 13.6 g (0.10 mol) **1**. Ausb. 13.3 g (54%), Schmp. 124–125°C (Zers.). – IR: 3340, 3230, 1400, 1300, 1215, 1190, 1095, 850, 745 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $m/z = 247$  (10%), 185 (20), 111 (100), 110 (16), 96 (60), 83 (41), 82 (41), 77 (12).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (247.3) Ber. C 63.14 H 6.93 N 16.99 Gef. C 63.16 H 6.99 N 16.94

*1,2,3,4,4a,10a-Hexahydro-4,10a-dimethyl-4a-phenazinamin-5,10-dioxid (13)*: Ansatz: 6.3 g (50 mmol) 2,6-Dimethylcyclohexanon und 6.8 g (50 mmol) **1**. Ausb. 8.0 g (61.5%), Schmp. 122–123 °C (Zers.). – IR: 3360, 3290, 1400, 1325, 1295, 1185, 1100, 755 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 261 (9%), 199 (5), 126 (9), 125 (100), 124 (14), 110 (24), 97 (17), 83 (6).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (261.3) Ber. C 64.35 H 7.33 N 16.08 Gef. C 64.04 H 7.36 N 15.99

*1,2,3,4,4a,10a-Hexahydro-10a-isopropyl-3-methyl-4a-phenazinamin-5,10-dioxid (14)*: Ansatz: 15.4 g (0.10 mol) Menthon und 13.6 g (0.10 mol) **1**. Ausb. 20.6 g (71%), Schmp. 134–136 °C (Zers.). – IR: 3350, 3300, 3240, 1460, 1400, 1290, 1095, 750 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 289 (7%), 214 (9), 199 (11), 197 (11), 153 (66), 139 (12), 138 (100), 110 (25), 83 (7), 77 (10).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (289.4) Ber. C 66.41 H 8.01 N 14.52 Gef. C 66.31 H 8.03 N 14.52

*3-Methylspiro[chinoxalin-2(3H),1'-cyclopentan]-3-amin-1,4-dioxid (16a)*: Ansatz: 22.4 g (0.20 mol) Cyclopentylmethylketon (**15a**) und 27.2 g (0.20 mol) **1**. Ausb. 38.5 g (78%), Schmp. 120–121 °C (Zers.). – IR: 3350, 3200, 1395, 1290, 1180, 1100, 750 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 247 (6%), 163 (26), 111 (100), 110 (17), 96 (26), 83 (87), 70 (17).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (247.3) Ber. C 63.14 H 6.93 N 16.99 Gef. C 63.21 H 6.93 N 16.91

*3-Methylspiro[chinoxalin-2(3H),1'-cyclohexan]-3-amin-1,4-dioxid (16b)*: Ansatz: 25.2 g (0.20 mol) Cyclohexylmethylketon (**15b**) und 27.2 g (0.20 mol) **1**. Ausb. 45 g (86%), Schmp. 121–122 °C (Zers.). – IR: 3320, 3240, 1585, 1460, 1395, 1355, 1325, 1300, 1240, 1180, 1145, 1095, 750 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 261 (3%), 185 (15), 163 (63), 146 (13), 145 (12), 132 (13), 125 (100), 124 (18), 110 (30), 96 (53), 93 (16), 77 (16), 70 (26).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (261.3) Ber. C 64.35 H 7.33 N 16.08 Gef. C 64.32 H 7.38 N 16.15

*3-Methylspiro[chinoxalin-2(3H),1'-cycloheptan]-3-amin-1,4-dioxid (16c)*: Ansatz: 5.0 g (36 mmol) Cycloheptylmethylketon (**15c**) und 4.9 g (36 mmol) **1**. Ausb. 5.0 g (53%), Schmp. 118–119 °C (Zers.). – IR: 3360, 3300, 3230, 1470, 1405, 1300, 1245, 1180, 1105, 740 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 275 (5%), 163 (82), 139 (100), 124 (19), 110 (22), 97 (26), 96 (57), 85 (18), 83 (25), 71 (30), 70 (28), 57 (50).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (275.4) Ber. C 65.43 H 7.69 N 15.26 Gef. C 65.33 H 7.72 N 15.16

*2,3-Dihydro-2,3,3-trimethyl-2-chinoxalinol-1,4-dioxid (17)*: Zu einer Lösung von 8.6 g (0.10 mol) 3-Methyl-2-butanon und 13.6 g (0.10 mol) **1** in 150 ml Methanol wurden bei Raumtemp. 5.6 g (0.10 mol) festes Kaliumhydroxid gegeben. Es wurde 48 h gerührt und auf –5 °C gekühlt, wobei aus der dunkelroten Lösung 6.0 g nicht umgesetztes **1** ausfielen. Die Lösung wurde auf ca. 100 ml eingengt, mit 400 ml Ether versetzt und unter Rühren mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit wenig kaltem Methanol bei –5 °C digeriert, wobei 3.5 g **1** zurückblieben. Das Filtrat wurde auf –30 °C gekühlt, so daß kristallines **17** ausfiel. Nach Umkristallisieren aus Methanol Ausb. 2.6 g (39%, bezogen auf umgesetztes **1**), Schmp. 119–120 °C (Zers.). – IR: 3150, 1470, 1400, 1300, 1180, 1145, 1100, 750 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/z* = 222 (27%), 179 (43), 164 (20), 163 (26), 162 (19), 147 (17), 146 (17), 145 (16), 136 (49), 134 (20), 132 (33), 122 (34), 92 (61), 77 (20), 76 (38), 71 (29), 43 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222.2) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60 Gef. C 59.29 H 6.30 N 12.64

*1,2-Dihydro-2,2,3-trimethyl-1-chinoxalinol-4-oxid (19)*: 2.2 g (10 mmol) **6a** in 200 ml Methanol wurden mit 0.2 g Katalysator (5% Pd/C) versetzt. Bei kräftigem Schütteln entfärbte sich die dunkelrote Lösung nach Aufnahme von 225 ml (10 mmol) Wasserstoff schlagartig. Nach Entfernen des Katalysators wurde das Filtrat i. Vak. eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Ether Ausb. 1.85 g (90%), Schmp. 108–110 °C (Zers.). – IR: 1610, 1475, 1370, 1350,

1290, 1235, 1200, 1150, 1105, 1090, 1035, 775, 760  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/z$  = 206 (20%), 205 (16), 191 (94), 175 (44), 174 (93), 173 (100), 159 (75), 158 (75), 157 (78), 147 (20), 145 (43).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (206.3) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 64.26 H 6.92 N 13.61

Nach dem gleichen Verfahren wurden erhalten:

*1,2,3,4,4a,5-Hexahydro-4a-methyl-5-phenazinol-10-oxid* (22): Ansatz: 2.5 g (10 mmol) **12**. Ausb. 1.75 g (75%), Schmp. 126 – 127 °C (Zers.). – IR: 1610, 1475, 1350, 1310, 1290, 1265, 1235, 1180, 1165, 1110, 1075, 1030, 760  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.06 H 6.92 N 12.08

*3-Methylspiro[chinoxalin-2(1H),1'-cyclohexan]-1-ol-4-oxid* (23): Ansatz: 2.6 g (10 mmol) **16b**. Ausb. 2.25 g (91%), Schmp. 178 – 180 °C (Zers.). – IR: 1615, 1480, 1430, 1310, 1290, 1240, 1220, 1150, 1090, 1060, 1025, 1000, 755  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/z$  = 246 (2%), 230 (51), 228 (29), 215 (55), 199 (91), 187 (100), 185 (60), 171 (85), 170 (51), 169 (43), 158 (47), 145 (32), 144 (49), 117 (12), 102 (17), 77 (26), 76 (13).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.18 H 7.46 N 11.46

*1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3-trimethylchinoxalin* (21): 2.2 g (10 mmol) **6a** wurden unter obigen Bedingungen bis zur Aufnahme von 880 ml (40 mmol) Wasserstoff hydriert. Ausb. 1.6 g (91%), Schmp. 63 – 64 °C. – IR: 3300, 1590, 1505, 1430, 1375, 1305, 1280, 1110, 1040, 735  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/z$  = 176 (39%), 161 (100), 146 (29), 133 (27), 119 (31), 92 (12).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (176.3) Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89 Gef. C 75.18 H 9.24 N 15.91

*3,4-Dihydro-3-methylspiro[chinoxalin-2(1H),1'-cyclohexan]* (24): 2.2 g (10 mmol) **16b** wurden unter obigen Bedingungen bis zur Aufnahme von 880 ml (40 mmol) Wasserstoff hydriert. Ausb. 2.0 g (93%), Schmp. 79 – 80 °C. – IR: 3330, 1600, 1500, 1440, 1300, 1180, 1120, 1105, 1035, 735  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/z$  = 216 (39%), 201 (16), 174 (17), 173 (100), 160 (17), 159 (10), 158 (15), 145 (20), 132 (18), 119 (40), 92 (8), 77 (9).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (216.3) Ber. C 77.73 H 9.32 N 12.95 Gef. C 77.70 H 9.33 N 12.81

*1,2-Dihydro-2,2,3-trimethylchinoxalin* (20): 11.1 g (50 mmol) **6a** in 100 ml Methanol wurden tropfenweise mit einer gesätt. wäßr. Natriumdithionitlösung bis zur Entfärbung der tiefroten Lösung versetzt. Dann wurde i. Vak. eingengt und ausgeethert. Aus der organischen Phase wurden 0.55 g (6.3%) **20** erhalten. Schmp. 143 – 144 °C. – IR: 3150, 1600, 1480, 1420, 1370, 1350, 1300, 1200, 1005, 740  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/z$  = 174 (15%), 160 (11), 159 (100), 132 (5), 117 (6).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (174.3) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.72 H 8.15 N 15.92

Nach dem gleichen Verfahren wurde dargestellt:

*1,2,3,4,4a,5-Hexahydro-4a-isopropyl-2-methylphenazin* (26): Ansatz: 14.5 g (50 mmol) **14**. Ausb. 1.5 g (12%), Schmp. 135 – 137 °C. – IR: 3210, 1620, 1600, 1380, 1350, 1320, 1150, 1040, 875, 760  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (242.4) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56 Gef. C 79.24 H 9.12 N 11.32

*1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3-trimethylchinoxalin* (21): 11.1 g (50 mmol) **6a** in 100 ml Methanol wurden mit 35 g (0.20 mol) Natriumdithionit in 120 ml Wasser versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **20**. Ausb. 2.8 g (32%), Schmp. 63 – 64 °C. – IR-Daten siehe oben.

*1,2,3,4,4a,5,10,10a-Octahydro-4a-methylphenazin* (25): Wie vorstehend aus 7.4 g (30 mmol) **12**. Ausb. 1.8 g (30%), Schmp. 146 – 148 °C. – IR: 3320, 1595, 1500, 1440, 1370, 1335, 1300, 1280, 1220, 1115, 1035, 740  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 77.06 H 8.71 N 13.91

- <sup>1)</sup> K. Ley und F. Seng, *Synthesis* **1975**, 415.
- <sup>2)</sup> C. H. Issidorides und M. J. Haddadin, *J. Org. Chem.* **31**, 4067 (1966).
- <sup>3)</sup> Siehe hierzu W. M. B. Könst, J. G. Witteveen und H. Boelens, *Tetrahedron* **32**, 1415 (1976), und dort zitierte Literatur.
- <sup>4)</sup> J. W. McFarland, *J. Org. Chem.* **36**, 1842 (1971).
- <sup>5)</sup> M. J. Haddadin, G. E. Zahr, T. N. Rawdak, N. C. Chelot und C. H. Issidorides, *Tetrahedron* **30**, 659 (1974).
- <sup>6)</sup> A. Takemoto und H. Yoshizumi, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2985.
- <sup>7)</sup> A. Karjalainen und H. Krieger, *Suomen Kemistil. B* **42**, 273 (1970); V. Kavacik, M. Fedoronko und J. Jezo, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 449 (1972).

[146/80]