

Cycloallene, 9<sup>[1]</sup>

# 1-Phenyl-1-aza-3,4-cyclohexadien, das erste Isodihydropyridin: Erzeugung und Abfangreaktionen

Manfred Christl\*, Martin Braun, Erich Wolz und Willi Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 20. Januar 1994

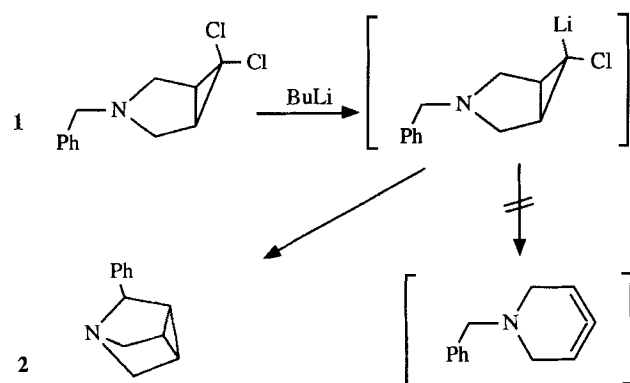
**Key Words:** Isoquinolines, hexahydro- / Cyclobuta[*c*]pyridines, hexahydro- / Cycloadditions, [2 + 2]- and [4 + 2]- / 3-Azabicyclo[3.1.0]hexane, 6,6-dibromo-3-phenyl- / 2,4-Pentadienylamine, 3-*n*-butyl-*N*-phenyl-

## Cycloallenes, 9<sup>[1]</sup>. – 1-Phenyl-1-aza-3,4-cyclohexadiene, the First Isodihydropyridine: Generation and Interception

The generation of the title cycloallene **4** from 6,6-dibromo-3-phenyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexane (**10**) with methyllithium according to the Doering-Moore-Skattebøl method is reported. In the presence of styrene, 1,3-butadiene, furan, 1,3-cyclohexadiene, and 1,3-cyclopentadiene, **4** is intercepted in [2 + 2] and [4 + 2] cycloadditions with formation of the hexahydrocyclobuta[*c*]pyridines **6** and **11** and the hexahydroisoquinolines **12–15**, respectively. The starting compound **10** is

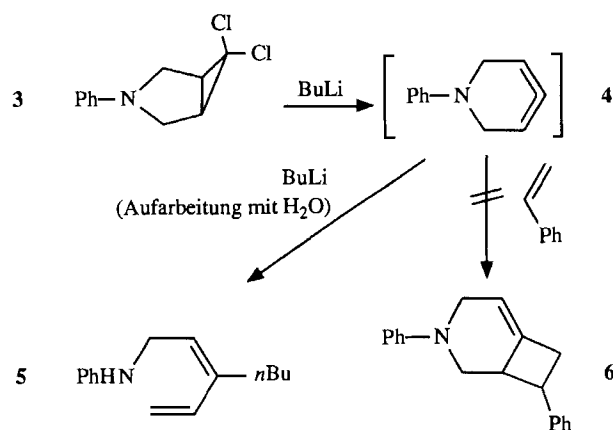
prepared via the *cis*-disubstituted 1,1-dibromocyclopropanes **8** and **9** from the known dioxepine derivative **7**, the synthesis of which has been considerably improved. On treatment with *n*-butyllithium, the dichlorophenylazabicyclohexane **3** is converted into **4** as well. However, in the competition for **4**, styrene is not successful against *n*-butyllithium, which transforms **4** into the pentadienylamine **5**.

Jüngste Studien über Cycloallene<sup>[2]</sup> haben Cycloaddukte von Derivaten des 1,2-Cyclohexadiens bequem zugänglich gemacht: eines Isobenzols (1,2,4-Cyclohexatrien)<sup>[1]</sup>, des entsprechenden Isonaphthalins<sup>[1]</sup> und zweier Isopyrane (1-Oxa-3,4-cyclohexadien<sup>[3]</sup> und 1-Oxa-2,3-cyclohexadien<sup>[4,5]</sup>). Ein analoges Isodihydropyridin hätte bei der Umsetzung von 3-Benzyl-6,6-dichlor-3-azabicyclo[3.1.0]hexan (**1**) mit *n*-Butyllithium (BuLi) entstehen können, jedoch bevorzugt die Carbenoid-Zwischenstufe anstelle der Ringerweiterung im Sinne der Doering-Moore-Skattebøl-Reaktion<sup>[2,6]</sup> die intramolekulare Insertion zum Tricyclus **2**<sup>[7]</sup>.



Wir stellen jetzt den Azabicyclus **3** her, dessen Phenylgruppe eine Insertion auf der Carbenoid-Stufe nicht mehr zuläßt. Analog zur Route zu **1**<sup>[7]</sup> bildete sich **3** (53% Ausbeute) durch Kondensation von Anilin mit 1,1-Dichlor-*cis*-2,3-bis(chlormethyl)cyclopropan. Die Behandlung von **3** mit BuLi in Gegenwart von Styrol oder 1,3-Cyclohexadien

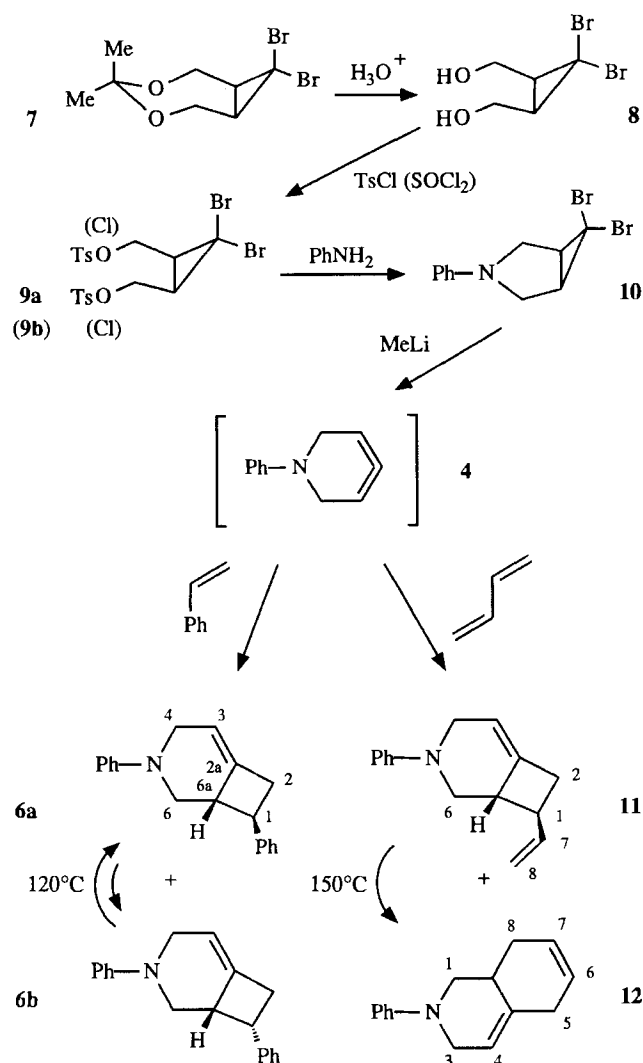
führte aber nicht zu den erhofften Abfangprodukten **6** bzw. **14** des Titel-Cycloallens **4**, sondern zum Pentadienylamin **5**. Als wir **3** bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in überschüssiges BuLi tropften, lag nach Aufarbeitung mit Wasser die Ausbeute an **5** bei 67%.



Zweifellos kommt es hier zur Bildung von **4**, jedoch ist Styrol oder 1,3-Cyclohexadien in der Konkurrenz mit dem aggressiven BuLi um **4** nicht reaktiv genug, so daß der  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Prozeß zu **5** abläuft, d.h. das Butyl-Nucleophil lagert sich an das zentrale Allen-C-Atom, und unter Lösung einer CN-Bindung wandert eine  $\pi$ -Bindung. Dieser Verlauf ist völlig analog zur Reaktion von 1-Oxa-3,4-cyclohexadien mit lithiumorganischen Verbindungen, die in effizienter Weise 3-substituierte (*Z*)-2,4-Pentadien-1-ole liefert<sup>[3,8]</sup>.

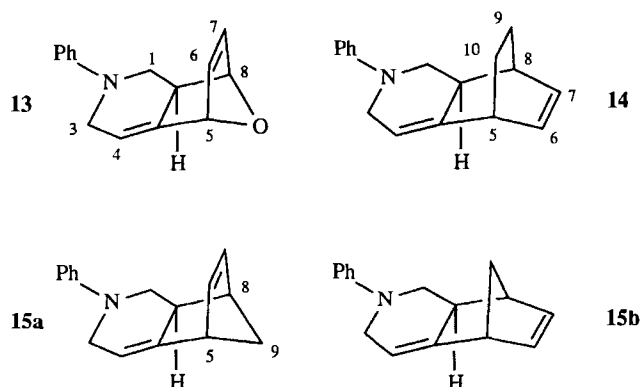
Um das moderatere Methyllithium (MeLi) zur Erzeugung von **4** einsetzen zu können, synthetisierten wir die Di-

bromverbindung **10**. Dies erwies sich als aufwendig, weil 1,1-Dibrom-*cis*-2,3-bis(chlormethyl)cyclopropan nicht aus 1,4-Dichlor-(*Z*)-2-buten durch Addition von Dibromcarben hergestellt werden konnte, obwohl Dichlorcarben recht glatt reagiert<sup>[7]</sup>. Die ersten drei Schritte auf dem Weg zu **10** waren schon bekannt: Kondensation von (*Z*)-2-Buten-1,4-diol mit 2,2-Dimethoxypropan, Addition von Dibromcarben an das entstehende 4,7-Dihydro-2,2-dimethyl-1,3-dioxepin zum Acetal **7** und dessen Hydrolyse zum Diol **8**<sup>[9]</sup>. Durch Anwendung der Phasentransfer-Katalyse haben wir die Ausbeute der zweiten Stufe von 11.5%<sup>[9]</sup> auf 57% gesteigert. Hydrolyse von **7** (90%) und Reaktion des Diols **8** mit Tosylchlorid lieferten das Ditosylat **9a** (85%), und daraus ging mit Anilin die Zielverbindung **10** (83%) hervor. Aus **8** haben wir mit Thionylchlorid auch das Dichlorid **9b** (83%) hergestellt und dann in **10** (68%) umgewandelt.

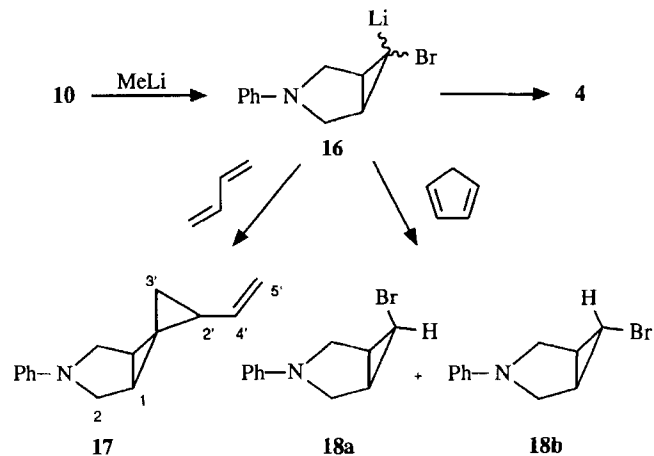


Wie erwartet, ist **10** ein vorzügliches Substrat zur Generierung des Titel-Cycloallens **4**. So führte die Behandlung von **10** bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  mit  $\text{MeLi}$  in Ether in Gegenwart von aktivierten Olefinen zu Abfangprodukten von **4**. Styrol lieferte die [2 + 2]-Cycloaddukte **6a** (47% Ausbeute) und **6b** (12%), 1,3-Butadien das [2 + 2]- und das [4 + 2]-Cycloaddukt

**11** (47%) bzw. **12** (19%), Furan das [4 + 2]-Cycloaddukt **13** (38%), 1,3-Cyclohexadien das [4 + 2]-Cycloaddukt **14** (25%) und 1,3-Cyclopentadien die [4 + 2]-Cycloaddukte **15a** (8%) und **15b** (4%).

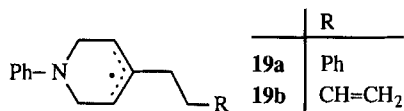


Bei der Bildung von **4** aus **10** ist das Carbenoid **16** als Zwischenstufe anzunehmen. Wegen der möglichen intramolekularen Koordination des Stickstoff-Atoms an das Lithium-Atom könnte **16** eine relativ große Lebensdauer zukommen und daher Produkte mit direkt von **16** abgeleiteter Struktur hervorbringen. Tatsächlich wurde beim Einsatz von 1,3-Butadien als Abfangreagenz für **4** neben **11** und **12** das Spiropentan-Derivat **17** mit 1% Ausbeute isoliert, während im Falle von Cyclopentadien neben **15a, b** die Monobromazabicyclohexane **18a, b** mit 33% Ausbeute anfielen. Eine Variation des letzteren Versuchs, bei der mit schwerem Wasser aufgearbeitet wurde, lieferte ebenfalls **18a, b** und nicht deren deuterierte Derivate. Somit dürften die H-Atome der 6-Position von **18a, b** aus Cyclopentadien stammen, was auch dadurch gestützt wird, daß **18a, b** nur in Gegenwart von Cyclopentadien entstanden.



Erhitzen des Styrol-Addukts mit *endo*-Konfiguration (**6b**) auf  $120^\circ\text{C}$  führte zur weitgehenden Umlagerung in das *exo*-Isomer **6a**. Bei  $150^\circ\text{C}$  ging das Vinylcyclobutapyridin **11** praktisch quantitativ in das Isochinolin-Derivat **12** über. Diese Reaktionen haben in den Thermolysen der entsprechenden Styrol- und Butadien-Addukte von 1,2-Cyclohexadien<sup>[10]</sup> und 1-Oxa-2,3-cyclohexadien<sup>[5]</sup> Vorbilder. Somit sind als Zwischenstufen die Diradikale **19a** bzw. **19b** anzu-

nehmen. In Analogie zu früher postulierten Mechanismen<sup>[1,5,10,11]</sup> betrachten wir **19a,b** auch als Zwischenstufen bei der Bildung der [2 + 2]-Cycloaddukte **6a,b** bzw. **11**.



Analytische und spektroskopische Daten stützen die Strukturvorschläge für die neuen Verbindungen. Insbesondere sind die NMR-Spektren der Cycloaddukte von **4** (Tab. 2) analog zu denen der entsprechenden Abfangprodukte von 1,2-Cyclohexadien<sup>[10]</sup> und seinen bisher bekannten Derivaten<sup>[1,3-5]</sup>. Die Kopplungskonstanten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren machen klar, daß die Tetrahydropyridin-Einheiten von **6**, **11** und **13-15** in einer Halbsesselform fixiert sind, während der Heterocyclus von **12** am besten durch eine rasche Äquilibrierung von zwei Halbsesselformen ähnlicher Energie beschrieben wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung und der CHEMETALL GmbH für die Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200, AC 250, WM 400. – MS: Varian MAT CH7, Finnigan MAT 8200. – Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentation Elemental Analyser 1106. – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Fa. Optische Werke C. Reichert AG, Wien. – IR-Spektren wurden von allen reinen Verbindungen mit einem Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer aufgenommen; Daten einzelner Verbindungen sind unten aber nicht angegeben. – Präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC): System der Fa. Kronwald Separationstechnik GmbH, Sinsheim, UV-Detektor ( $\lambda = 254$  nm), (50 × 4.45)cm-Glas-Säule mit reversed phase Kieselgel Europrep 60–30 C18 der Fa. Knauer GmbH, Berlin.

Alle Versuche mit *n*-Butyllithium (BuLi) und Methyllithium (MeLi) wurden unter trockenem Reinstickstoff in trockenen Geräten und mit möglichst wasserfreien Lösungsmitteln und Reagenzien ausgeführt.

**6,6-Dichlor-3-phenyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan (3)**: 20.6 g (99.1 mmol) 1,1-Dichlor-*cis*-2,3-bis(chlormethyl)cyclopropan<sup>[7]</sup>, 112 g (1.20 mol) Anilin und 10.0 g (119 mmol) NaHCO<sub>3</sub> wurden in 80 ml *n*-Butanol 40 h auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C gab man 100 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether (3 × 30 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engte sie i. Vak. ein, destillierte überschüssiges Anilin bei 70°C/0.1 Torr ab und kristallisierte den schwarzen, festen Rückstand zweimal aus Methanol um: 11.9 g (53%) **3** als hellbraune Nadeln mit Schmp. 95–97°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 231, 229, 227 (6, 36, 56) [M<sup>+</sup>], 192 (20), 190 (17), 144 (16), 105 (100), 104 (65), 91 (26), 77 (78), 51 (43), 39 (15). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab.

1. – C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N (228.1): ber. C 57.91, H 4.86, N 6.14; gef. C 57.98, H 4.96, N 6.05.

**[3-Butyl-(Z)-2,4-pentadienyl]phenylamin (5)**: Zu 15.0 mmol BuLi (10 ml 1.5 M in Hexan) tropfte man bei –30°C unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.00 g (4.38 mmol) **3** in 30 ml Ether und ließ dann unter weiterem Rühren in 30 min die Temperatur auf 0°C steigen. Man gab vorsichtig 20 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether (3 × 30 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 150°C (Kugelrohr)/0.1 Torr 750 mg noch schwach verunreinigtes **5**. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 19:1) erhielt man 630 mg (67%) **5** als farblose Flüssigkeit, die sich bald tief violett färbte. – MS (70 eV), *m/z* (%): 215 (28) [M<sup>+</sup>], 186 (22), 158 (29), 106 (26), 104 (33), 93 (100), 81 (34), 77 (64), 67 (53), 65 (21), 51 (28), 49 (41), 47 (50), 41 (41), 39 (24). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (t,  $J_{3,4'} = 7.0$  Hz; 4'-H<sub>3</sub>), 1.20–1.54 (m; 2'-H<sub>2</sub>, 3'-H<sub>2</sub>), 2.21 (br. t, Linienabstand 7.3 Hz; 1'-H<sub>2</sub>), 3.69 (br. s; NH), 3.84 (d;  $J_{1,2} = 6.8$  Hz; 1-H<sub>2</sub>), 5.16 (dt,  $J_{4,5} = 11.0$ ;  $J_{2,5} \approx J_{3,5} \approx 1.5$  Hz; 5-*E*-H), 5.30 (br. d;  $J_{4,5} = 17.5$  Hz; 5-*Z*-H), 5.49 (br. t; 2-H), 6.60 (m; *o*-H), 6.66 (ddd,  $J_{2,4} = 0.7$  Hz; 4-H), 6.70 (tt; *p*-H), 7.16 (m; *m*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.0$  (q; C-4'), 22.7 (t; C-3'), 31.0, 33.0 (2 t; C-1', 2'), 41.2 (t; C-1), 113.0 (d; *o*-C), 115.0 (t; C-5), 117.6 (d; *p*-C), 126.4 (d; C-2), 129.2 (d; *m*-C), 132.4 (d; C-4), 139.7 (s; C-3), 148.1 (s; *i*-C). – C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N (215.3): ber. C 83.66, H 9.83, N 6.51; gef. C 83.23, H 10.09, N 6.89.

**8,8-Dibrom-4,4-dimethyl-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octan (7)**: Ein Gemisch aus 64.1 g (500 mmol) 4,7-Dihydro-2,2-dimethyl-1,3-dioxepin<sup>[12]</sup>, 252.7 g (1.00 mol) Bromoform, 10 ml Ethanol, 1.17 g (5.14 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid und 500 ml Dichlormethan wurden unter intensivem Rühren im Eisbad gekühlt und so tropfenweise mit einer Lösung von 200 g (5 mol) NaOH in 200 ml Wasser versetzt, daß die Temperatur nicht über 5°C stieg. Dann ließ man unter weiterem intensiven Rühren innerhalb von 24 h die Temperatur auf 20°C kommen, destillierte den größten Teil des Dichlormethans aus dem Gemisch ab, versetzte den Rückstand vorsichtig mit 500 ml Wasser und dann mit 400 ml Ether, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether (3 × 200 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Der bräunliche, feste Rückstand wurde aus Ether/Petroether (Sdp. 30–70°C) (1:1) umkristallisiert, wobei 86.3 g (57%) **7** als farblose Kristalle mit Schmp. 74–76°C (Lit.<sup>[9]</sup> 74–76°C) anfielen. Die Aufarbeitung von rohem **7** wurde alternativ auch durch Destillation vorgenommen, Sdp. 90°C/0.05 Torr. In Lit.<sup>[9]</sup> wurde Dibromcarben aus Bromoform und Kalium-*tert*-butoxid erzeugt und eine Ausbeute von 11.5% an **7** erzielt.

**1,1-Dibrom-*cis*-2,3-cyclopropandimethanol (8)**: 42.8 g (142.7 mmol) **7** wurden in 480 ml 60proz. wäßriger Essigsäure 30 h bei 20°C gerührt. Man engte dann das Gemisch i. Vak. bis zur Trockene ein und erhielt durch Umkristallisation des festen Rückstandes aus Chloroform 33.5 g (90%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 102–103°C (Lit.<sup>[9]</sup> 101–103°C). In Lit.<sup>[9]</sup> fehlen Vorschrift, Ausbeutengabe und spektroskopische Daten. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1.

**Ditosylat 9a von 8**: Zu einer auf –5°C gekühlten Lösung von 20.0 g (105.0 mmol) Tosylchlorid in 200 ml Pyridin wurde unter Rühren eine Lösung von 10.0 g (38.5 mmol) **8** in 60 ml Pyridin so getropft, daß die Temperatur nicht über 0°C stieg. Man rührte dann weitere 7 h bei –5°C, ließ das Gemisch im Eisbad über Nacht auf 10°C erwärmen, gab unter erneuter Kühlung im Eisbad innerhalb von 40 min 250 ml 2 M HCl zu, wobei man die Temperatur nicht über 15°C kommen ließ, filtrierte den ausgefallenen Nieder-

Tab. 1. NMR-Daten der 3-Azabicyclo[3.1.0]hexane **3**, **10**, **17** und **18** sowie der *cis*-2,3-disubstituierten 1,1-Dibromcyclopropane **8** und **9**

a) <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) in CDCl<sub>3</sub> und Kopplungskonstanten (Hz); die CH<sub>2</sub>-Gruppen und die mit ihnen verbundenen CH-Gruppen verursachen AA'BB'XX'-Spektren (Ausnahme **17**), von denen drei analysiert wurden und eines durch Simulation gelöst wurde;  $J_{A,A'}, J_{B,B'}, J_{A,X'}, J_{B,X'} < |J|$  (Ausnahme **18a**:  $J_{B,X'} = -1.2$ )

Nr.	CH (XX')	CH <sub>2</sub> : <i>endo</i> (AA')	<i>exo</i> (BB')	J <sub>A,B</sub>	J <sub>A,X</sub>	J <sub>B,X</sub>	J <sub>X,X'</sub>	weitere Signale
<b>3</b>	2.43	3.47	3.55	-9.9	< J	[a]	[a]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 6.43 ( <i>o</i> -H), 6.68 ( <i>p</i> -H), 7.20 ( <i>m</i> -H)
<b>10</b>	2.59	3.44	3.59	-10.1	< J	+5.2	+8.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 6.47 ( <i>o</i> -H), 6.70 ( <i>p</i> -H), 7.22 ( <i>m</i> -H)
<b>17</b>	2.00	3.28 - 3.44		[a]	[a]	[a]	[a]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 6.54 ( <i>o</i> -H), 6.66 ( <i>p</i> -H), 7.21 ( <i>m</i> -H); [b]
<b>18a</b>	2.06	3.36	3.60	-9.5	< J	+6.0	+8.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 6.50 ( <i>o</i> -H), 6.66 ( <i>p</i> -H), 7.22 ( <i>m</i> -H); [c]
<b>18b</b>	2.10	3.68	3.23	-9.3	< J	+4.5	+8.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 6.54 ( <i>o</i> -H), 6.72 ( <i>p</i> -H), 7.21 ( <i>m</i> -H); [d]
<b>8</b>	2.11	3.64, 4.10		[a]	[a]	[a]	[a]	OH: 2.42 (br.s)
<b>9a</b>	2.10	4.02, 4.08		-11.3	+6.8, +8.0	+10.5		Ts: 2.47 (CH <sub>3</sub> ), 7.38 (3,5-H), 7.80 (2,6-H)
<b>9b</b>	2.24	3.57 - 3.72		[a]	[a]	[a]	[a]	

[a] Nicht ermittelt. - [b] 0.61 (t,  $J_{2,3'} = J_{3',3} = 4.5$ ; 3'-*cis*-H), 1.02 (dd,  $J_{2,3'} = 7.8$ ; 3'-*trans*-H), 1.92 (≈td; 2'-H), 4.93 (dd,  $J_{4,5'} = 10.2$ ,  $J_{5',5} = 1.9$ ; 5'-*E*-H), 5.09 (dd,  $J_{4,5'} = 17.2$ ; 5'-*Z*-H), 5.47 (ddd,  $J_{2,4'} = 8.9$ ; 4'-H). - [c] 3.46 (t,  $J_{1,6} = 7.2$ ; 6-H). - [d] 2.75 (t,  $J_{1,6} = 2.2$ ; 6-H).

b) <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen in CDCl<sub>3</sub> (**3**, **9**, **10**, **17**, **18**) oder (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (**8**); die Zuordnung stützt sich auf DEPT-Spektren

Nr.	C-6 bzw. C-1	CH	CH <sub>2</sub>	aromat. C-1	C-2	C-3	C-4	weitere Signale
<b>3</b>	65.2	34.6	48.5	145.6	111.4	129.2	116.2	
<b>10</b>	36.1	35.7	50.2	145.5	111.6	129.2	116.5	
<b>17</b>	[a]	21.6, 23.2 <sup>[b]</sup>		[a]	111.8	129.1	115.7	9.3 (C-3'), 20.0 (C-2') <sup>[b]</sup> , 112.9 (C-5'), 140.4 (C-4')
<b>18a</b>	32.6	22.1	48.4	145.7	111.4	129.1	115.7	
<b>18b</b>	22.4	27.3	50.1	145.7	112.5	129.2	117.0	
<b>8</b>	33.5	34.4	58.8					
<b>9a</b>	26.8	31.4	67.4	132.4	128.0	130.1	145.4	21.7 (CH <sub>3</sub> )
<b>9b</b>	30.3	35.9	41.7					

[a] Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet. - [b] Zuordnung austauschbar.

schlag ab, wusch ihn mit 2 M HCl (3 × 50 ml) und Wasser (2 × 50 ml) und trocknete ihn mit Diphosphorpentoxid im Exsikkator, wonach 18.6 g (85%) **9** als farbloser Feststoff mit Schmp. 128–129°C vorlagen. Umlösen einer kleinen Probe aus Ethanol ergab farblose Nadeln mit gleichem Schmp. - <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. - C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (568.3): ber. C 40.15, H 3.55; gef. C 39.97, H 3.51.

*1,1-Dibrom-cis-2,3-bis(chlormethyl)cyclopropan (9b)*: Zu 14.8 g (124.4 mmol) frisch destilliertem Thionylchlorid und 1 ml wasserfreiem Pyridin tropfte man unter Rühren eine Lösung von 14.4 g (56.2 mmol) **8** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran so, daß die Temperatur 40°C nicht überstieg. Man erhitzte dann 3 h unter Rückfluß, engte i. Vak. ein, brachte den Rückstand durch Anreiben zur Kristallisation und löste ihn aus Ethanol/Pentan (1:1) um: 13.8 g (83%) **9b** mit Schmp. 57–58°C. - MS (70 eV), *m/z* (%): 300, 298, 296, 294 (1, 4, 5, 2) [M<sup>+</sup>], 249 (63), 247 (88), 234 (70), 217 (68), 199 (87), 181 (53), 155 (69), 153 (52), 135 (62), 100 (70), 99 (53), 65 (65), 51 (67), 39 (100). - <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. - C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (296.8): ber. C 20.23, H 2.04; gef. C 20.43, H 1.98.

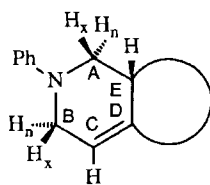
#### 6,6-Dibrom-3-phenyl-3-azabicyclo[3.1.0]hexan (**10**)

a) *Aus dem Ditosylat 9a*: 5.00 g (8.80 mmol) **9a**, 2.46 g (26.4 mmol) frisch destilliertes Anilin und 1.85 g (22.0 mmol) NaHCO<sub>3</sub> wurden in 50 ml Ethanol 27 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wurde durch HPLC überwacht, da **10** bei zu langer thermischer Belastung umlagert. Dann gab man 50 ml eiskaltes Wasser zu, rührte 1 h, filtrierte den ausgefallenen Nie-

derschlag ab und löste ihn aus Ethanol um: 2.31 g (83%) **10** als farblose Kristalle mit Schmp. 129–131°C.

b) *Aus dem Dichlorid 9b*: 3.00 g (10.1 mmol) **9b**, 11.3 g (122 mmol) frisch destilliertes Anilin und 1.02 g (12.1 mmol) NaHCO<sub>3</sub> wurden in 30 ml *n*-Butanol 24 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 20°C gab man 80 ml Wasser zu, rührte unter Kühlung im Eisbad 1 h, filtrierte den ausgefallenen Feststoff ab und wusch ihn mit wenig Ethanol. Durch Aufbewahren der Mutterlauge bei -10°C über 2 h fiel eine zweite Fraktion aus, und analog wurden zwei weitere Fraktionen erhalten: insgesamt 2.17 g (68%) **10**. - MS (70 eV), *m/z* (%): 319, 317, 315 (49, 100, 51) [M<sup>+</sup>], 236 (30), 234 (22), 156 (23), 144 (31), 105 (97), 104 (97), 77 (80), 51 (35). - <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1. - C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N (317.0): ber. C 41.67, H 3.50, N 4.42; gef. C 41.95, H 3.58, N 4.68.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Cycloaddukten von 1-Phenyl-1-aza-3,4-cyclohexadien (4)*: Man legte 1.00 g (3.15 mmol) **10** in 15–40 ml des reinen Allenophils (Styrol, 1,3-Butadien, Furan, 1,3-Cyclohexadien) bei -20°C vor. Lediglich im Falle von 1,3-Cyclopentadien setzte man nur 0.78 ml (9.5 mmol) ein und verwendete 15 ml Ether als Solvens. Man tropfte dann unter Rühren 3.78 mmol Methylithium (0.31–1.40 N in Ether) innerhalb von 40 min zu und hielt dabei die Temperatur zwischen -18 und -22°C. Anschließend rührte man noch 1 h bei -10 bis -20°C, ließ dann auf 0°C erwärmen, gab vorsichtig 20 ml Wasser zu, im Falle von Butadien auch 20 ml Ether, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether (3 × 15 ml), trocknete die vereinigten organi-

Tab. 2. NMR-Daten der Cyclobutapyridin-Derivate **6**, **11** und der Isochinolin-Derivate **12–15** in CDCl<sub>3</sub>

a) <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte), Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Absolutwerte, Hz); a = *anti*, n = *endo*, s = *syn*, x = *exo*. Kopplungskonstanten, soweit ermittelt:  $J_{A,A} = 11.5$  (**6**, **11**), 12.4 (**12**), 10.1–10.7 (**13–15**),  $J_{A,n,E} = 9.1–9.7$  (**6**, **11**), 5.5 (**12**), 10.6–11.3 (**13–15**),  $J_{A,x,E} = 5.9–6.5$  (**6**, **11**), 4.8–5.2 (**12–15**),  $J_{B,B} = 15.9–17.0$ ,  $J_{B,n,C} \approx 3$  (**6**, **11**, **12**), 4.2–5.2 (**13–15**),  $J_{B,x,C} \approx 3$ ,  $J_{B,n,E} = 1.5–3.4$ ,  $J_{B,x,E} = 2.1–3.9$ ,  $J_{C,E} = 2.0–2.6$ ; weitere Kopplungskonstanten von **6a,b**:  $J_{2,2} = 13.0$  (**6a**), 14.3 (**6b**),  $J_{2n,Bn} \approx J_{2n,Bx} \approx 1.5$ ,  $J_{2x,Bn} \approx J_{2x,Bx} \approx 3$ ,  $J_{2n,C} \approx 1$ ,  $J_{2x,C} = 2.6$ ,  $J_{1n,2n} = 6.9$  (**6a**),  $J_{1n,2x} = 8.4$  (**6a**),  $J_{1x,2n} = 2.7$  (**6b**),  $J_{1x,2x} = 9.2$  (**6b**),  $J_{1x,E} = 8.4$  (**6a**),  $J_{1n,E} = 9.2$  (**6b**),  $J_{2n,E} \approx J_{2x,E} \approx 1–2$ ; weitere Kopplungskonstanten von **12–15b**:  $J_{5,5} = 19.6$  (**12**),  $J_{5x,Bn} = J_{5x,Bx} \approx 3$  (**12**),  $J_{5,x,C} \approx 2$  (**12**),  $J_{5n,Bn} = 2.7$  (**12**),  $J_{5x,8n} = 3.6$  (**12**),  $J_{5,C} = J_{5,8} = J_{8,C} = 0.8$  (**13**),  $J_{5,6} = 1.8$  (**13**), 6.1 (**14**), 3.0 (**15a,b**),  $J_{5,7} = 1.3$  (**14**),  $J_{5,9a} = J_{5,9s} = J_{8,9a} = J_{8,9s} = 1.7$  (**15a,b**),  $J_{5,10a} = J_{5,10s} = 2.6$  (**14**),  $J_{6,7} = 9.9$  (**12**), 5.5–5.7 (**13**, **15a,b**), 8.2 (**14**),  $J_{6,8n} \approx J_{7,8n} \approx 2–3$  (**12**),  $J_{6,8} = 1.2$  (**14**),  $J_{6,9s} = J_{7,9s} = 0.6$  (**15a**),  $J_{7,8x} = 5.3$  (**12**),  $J_{7,8} = 1.6$  (**13**), 6.6 (**14**), 2.8 (**15a**), 3.1 (**15b**),  $J_{8,8} = 16.9$  (**12**),  $J_{8n,E} = 11.3$  (**12**),  $J_{8x,E} = 5.3$  (**12**),  $J_{8,E} = 4.3$  (**13**), 5.4 (**15a**),  $J_{8,9a} \approx J_{8,9s} \approx 2$  (**14**),  $J_{9,9} = 12.0$  (**14**), 8.3 (**15a,b**),  $J_{9a,E} = 2.3$  (**14**), 1.8 (**15b**),  $J_{9a,10a} = 12.0$  (**14**),  $J_{9a,10s} = 3.0$  (**14**),  $J_{9s,10a} = 4.9$  (**14**),  $J_{9s,10s} = 9.7$  (**14**),  $J_{10,10} = 10.0$  (**14**). NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 6.71–6.81 (*p*-H), 6.78–6.93 (*o*-H), 7.18–7.26 (*m*-H).

Nr.	A-H <sub>n</sub>	A-H <sub>x</sub>	B-H <sub>n</sub>	B-H <sub>x</sub>	C-H	E-H	2-H <sub>n</sub>	2-H <sub>x</sub>	1-H <sub>n</sub>	1-H <sub>x</sub>	1-Substituent					
<b>6a</b>	2.76 dd	4.11 dd	3.58 dq	4.06 dm	5.54 br.qui	3.31 m	3.13 ddqui	3.06 m	3.26 ≈q	-	7.20-7.29 ( <i>o,p</i> -H), 7.34 ( <i>m</i> -H) m					
<b>6b</b>	2.10 dd	3.46 dd	3.46 dm	3.99 dm	5.56 br.qui	3.54 m	2.94 dm	3.36 m	-	3.81 td	7.20 ( <i>p</i> -H), 7.26-7.32 ( <i>o,m</i> -H) m					
<b>11</b>	2.61 dd	4.00 dd	3.51 dm	4.00 dm	5.44 br.qui	3.02 m	2.62 - 2.92 m				5.02 (ddd, <i>J</i> =10.3, 1.5, 1.2), 5.06 (dt, <i>J</i> =17.1, 1.5), 6.00 (ddd, <i>J</i> =17.1, 10.3, 6.3)					
							5-H <sub>n</sub>	5-H <sub>x</sub>	6-H	7-H	8-H <sub>n</sub>	8-H <sub>x</sub>	9-H <sub>a</sub>	9-H <sub>s</sub>	10-H <sub>a</sub>	10-H <sub>s</sub>
<b>12</b>	3.09 <sup>[a]</sup> dd	3.49 <sup>[a]</sup> dd	3.62 <sup>[b]</sup> dq	3.67 <sup>[b]</sup> dq	5.59 br.tt	2.55 m	2.70 br.dt	2.91 dm	5.71 <sup>[c]</sup> dm	5.76 <sup>[c]</sup> dm	2.12 dddtd	2.25 br.dt	-	-	-	-
<b>13</b>	1.91 t	4.02 dd	3.42 ddd	4.10 dt	5.78 dt	2.74 dtq	5.20 br.s	-	6.39 dd	6.15 dd	5.12 ddt	-	-	-	-	-
<b>14</b> <sup>[d]</sup>	2.82 t	3.70 dd	3.54 ddd	4.00 dt	5.54 =dt	2.22 m	-	3.12 m	6.29 ddd	6.44 ddd	-	2.61 m	1.23 tddd	1.65 dtd	1.44 dddd	1.60 tt
<b>15a</b> <sup>[e]</sup>	1.99 t	3.92 dd	3.42 ddd	4.05 dt	5.65 br.dt	2.56 dtq	3.27 br.s	-	6.08 br.dd	5.92 dd	2.99 m	-	1.70 dt	1.57 dtt	-	-
<b>15b</b> <sup>[e]</sup>	2.58 dd	3.92 dd	3.57 ddd	4.03 dt	5.76 br.dt	2.07 ddqui	-	3.37 br.s	6.11 dd	6.35 br.dd	-	2.79 br.s	1.66 dq	1.52 br.d	-	-

[<sup>a,b,c</sup>] Zuordnung austauschbar. - [<sup>d</sup>] Zuordnung durch Entkopplungs- und NOE-Experimente gestützt. - [<sup>e</sup>] Zuordnung durch ein NOESY-Spektrum gestützt.

b) <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen; die Zuordnung beruht auf DEPT-Spektren

Nr.	C-A	C-B	C-C	C-D	C-E	C-2	C-1	1-Substituent
<b>6a</b> <sup>[a]</sup>	50.3	48.2	112.0	137.0	49.3	39.3	43.6	126.3 ( <i>p</i> -C), 126.6 ( <i>o</i> -C), 128.5 ( <i>m</i> -C), 143.7 ( <i>i</i> -C)
<b>6b</b> <sup>[a]</sup>	45.8	48.0	112.8	139.4 <sup>[b]</sup>	44.5	36.3	40.3	126.3 ( <i>p</i> -C), 127.5 ( <i>o</i> -C), 128.3 ( <i>m</i> -C), 140.6 ( <i>i</i> -C) <sup>[b]</sup>
<b>11</b> <sup>[a]</sup>	49.7	48.0	111.6	137.4	47.6	37.8	42.1	113.8 (=CH <sub>2</sub> ), 140.8 (-CH=)
								C-5 C-6 C-7 C-8 C-9 C-10 <i>i</i> -C <i>o</i> -C <i>m</i> -C <i>p</i> -C
<b>12</b>	52.4 <sup>[b]</sup>	48.5 <sup>[b]</sup>	117.2	136.1	34.5	31.3 <sup>[c]</sup>	126.1 <sup>[d]</sup>	126.0 <sup>[d]</sup> 32.9 <sup>[c]</sup> - - 151.3 115.6 129.0 118.9
<b>13</b>	48.1 <sup>[b]</sup>	47.3 <sup>[b]</sup>	114.2	138.1	40.4	79.7 <sup>[c]</sup>	135.7	129.5 80.2 <sup>[c]</sup> - - 150.0 113.5 129.1 117.5
<b>14</b>	47.5 <sup>[b]</sup>	46.9 <sup>[b]</sup>	113.8	143.2	41.7 <sup>[c]</sup>	34.4 <sup>[e]</sup>	135.4 <sup>[d]</sup>	132.0 <sup>[d]</sup> 38.4 <sup>[c]</sup> 19.1 30.1 150.4 113.1 129.1 116.9
<b>15a</b> <sup>[c]</sup>	49.3	47.4	113.3	142.6	41.7	47.3	135.8	130.6 44.5 49.8 - 150.3 113.0 129.0 116.7
<b>15b</b> <sup>[c]</sup>	48.7	47.0	113.2	144.3	41.7	49.5	133.5	138.5 43.4 48.7 - 150.2 112.8 129.1 116.6

[<sup>a</sup>] N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 114.9 (*o*-C), 118.1 (*p*-C), 129.1 (*m*-C), 150.9 (*i*-C). - [<sup>b-d</sup>] Zuordnung austauschbar. - [<sup>e</sup>] Zuordnung durch ein <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY-Spektrum gestützt.

schen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  und engte sie bei 20°C i.Vak. ein, im Falle von Styrol zuletzt bei 0.1 Torr. Die Isolierung der Produkte aus dem Rückstand erforderte spezifische Bedingungen für jeden Fall. Bei Anwendung der MPLC mit einem Methanol/Wasser-Gemisch als Eluens wurden die Eluatfraktionen i.Vak., zunächst bei 40°C/20 Torr und dann bei 20°C/0.01 Torr, zur Trockne gebracht.

**Abfangreaktion mit Styrol:** 980 mg dunkelbrauner, viskoser Rückstand, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*1a,6aa*)- (**6a**) und (*1a,6aβ*)-*1,2,4,5,6,6a-Hexahydro-1,5-diphenylcyclobuta*[c]pyridin (**6b**) im Verhältnis 6:1 enthielt. Filtration durch  $\text{SiO}_2$  (10 × 2.5 cm) mit Essigester erbrachte 880 mg eines orangefarbenen Feststoffs, von dem 261 mg durch MPLC (Methanol/Wasser 9:1, 42 ml/min, 14 bar) getrennt wurden: 29 mg (12%,  $t_R = 41$  min) **6b** als farblose Kristalle mit Schmp. (aus Methanol) 75–76°C, und 115 mg (47%,  $t_R = 54$  min) **6a** als farblose Kristalle mit Schmp. (aus Methanol/Dichlormethan) 94–95°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): **6a**, 261 (67) [ $\text{M}^+$ ], 260 (100), 170 (13), 169 (36), 157 (17), 156 (50), 155 (12), 141 (19), 128 (16), 115 (16), 107 (11), 106 (40), 105 (35), 104 (23), 91 (13), 77 (36); **6b**, 261 (62) [ $\text{M}^+$ ], 260 (100), 169 (68), 157 (39), 156 (93), 128 (22), 115 (24), 107 (22), 106 (68), 105 (50), 104 (36), 91 (23), 77 (75), 51 (29). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 2. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$  (261.4): ber. C 87.31, H 7.33, N 5.36; gef. (**6a/6b**) C 86.97/87.18, H 7.56/7.26, N 5.16/5.55.

**Thermolyse von 6b:** 20 mg **6b** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im NMR-Rohr, das im evakuierten Zustand abgeschmolzen worden war, auf 120°C erhitzt. Nach 28 h zeigte ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Banden von **6b** und **6a** im Verhältnis 1:4 und, ermittelt mit dem  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal als internem Standard, praktisch quantitative Ausbeute.

**Abfangreaktion mit Butadien:** 621 mg gelbliches Öl als Rückstand, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*1a,6aa*)-*1,2,4,5,6,6a-Hexahydro-5-phenyl-1-vinylcyclobuta*[c]pyridin (**11**), *1,2,3,5,8,8a-Hexahydro-2-phenylisochinolin* (**12**) und *3-Phenyl-2'-vinylspiro*[3-azabicyclo[3.1.0]hexan-6,1'-cyclopropan] (**17**) im Verhältnis 50:23:1 und kaum Verunreinigungen enthielt. Davon wurden 373 mg durch cyclische MPLC (7 Durchläufe, Methanol, 50 ml/min, 14 bar) getrennt: 7 mg (1%,  $t_R = 10$  min) **17** als gebliche Kristalle mit Schmp. 71–74°C, 188 mg (47%,  $t_R = 11$  min) **11** als braune, nach zweimaligem Umlösen aus Methanol farblose Kristalle mit Schmp. 41–42°C und 76 mg (19%,  $t_R = 12$  min) **12** als gelbliche, nach Destillation bei 90°C (Kugelrohr)/0.01 Torr farblose Flüssigkeit. – MS (70 eV), *m/z* (%): **11**, 211 (42) [ $\text{M}^+$ ], 210 (77), 169 (22), 157 (19), 156 (49), 106 (45), 105 (100), 104 (51), 91 (32), 78 (24), 77 (90), 51 (32), 39 (15); **12**, 211 (45) [ $\text{M}^+$ ], 157 (22), 156 (43), 106 (76), 105 (100), 104 (39), 91 (34), 78 (24), 77 (59), 51 (23). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 1 (**17**), 2 (**11**, **12**). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$  (211.3): ber. C 85.26, H 8.11, N 6.63; gef. (**11/12**) C 85.28/84.82, H 7.89/8.09, N 6.56/6.41.

**Thermolyse von 11:** 20 mg **11** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im NMR-Rohr, das im evakuierten Zustand abgeschmolzen worden war, auf 150°C erhitzt. Nach 18 h zeigte ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die praktisch quantitative (Ermittlung mit dem  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal als internem Standard) Bildung von **12** an.

**Abfangreaktion mit Furan:** 583 mg (82%) eines gelben Feststoffs, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus nur noch wenig verunreinigtem (*5a,8a,8aa*)-*1,2,3,5,8,8a-Hexahydro-2-phenyl-5,8-epoxyisochinolin* (**13**) bestand. Die Destillation bei 150°C (Kugelrohr)/0.01 Torr lieferte 267 mg (38%) **13** als farblose rasch erstarrende Flüssigkeit, Schmp. (aus Methanol) 71–72°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 225 (31) [ $\text{M}^+$ ], 224 (58), 196 (40), 156 (32), 105 (32), 104 (75), 91 (34), 77 (100), 51 (42), 39 (24). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 2. –  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$

(225.3): ber. C 79.97, H 6.71, N 6.23; gef. C 79.35, H 6.63, N 6.11.

**Abfangreaktion mit 1,3-Cyclohexadien:** 970 mg dunkelbrauner Rückstand, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im wesentlichen die Signale von (*5a,8a,8aβ*)-*1,2,3,5,8,8a-Hexahydro-2-phenyl-5,8-ethanoisochinolin* (**14**) zeigte. Durch MPLC (Methanol, 30 ml/min, 14 bar) wurden aus 385 mg Rohprodukt 74 mg (25%,  $t_R = 25$  min) **14** als blaßgelber Feststoff erhalten, der beim Umlösen aus Methanol in farblose Kristalle mit Schmp. 73–74°C übergang. – MS (70 eV), *m/z* (%): 237 (38) [ $\text{M}^+$ ], 236 (11), 157 (35), 156 (44), 105 (40), 104 (100), 91 (12), 78 (14), 77 (35), 51 (14), 40 (11). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 2. –  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$  (237.3): ber. C 86.03, H 8.07, N 5.90; gef. C 85.87, H 8.13, N 5.84.

**Abfangreaktion mit 1,3-Cyclopentadien:** 671 mg dunkelbrauner Rückstand, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*5a,8a,8aa*)- (**15a**) und (*5a,8a,8aβ*)-*1,2,3,5,8,8a-Hexahydro-2-phenyl-5,8-methanoisochinolin* (**15b**) sowie *endo*- (**18a**) und *exo*-*6-Brom-3-phenyl-3-azabicyclo*[3.1.0]hexan (**18b**) im Verhältnis 3.5:2.0:1.5:1.0 enthielt. Durch MPLC (Methanol/Wasser/25proz. wäßriges Ammoniak 90:10:1, 39 ml/min, 15 bar) wurden erhalten: 57 mg (8%,  $t_R = 19.3$  min) **15a** und 30 mg (4%,  $t_R = 22.5$  min) **15b**, beides als hellbraune, nach Umlösen aus Methanol farblose Kristalle mit Schmp. 73–74 bzw. 54–56°C, sowie 250 mg (33%,  $t_R = 29$  min) **18a,b** als gelbe viskose Flüssigkeit. Die letztere ergab durch cyclische MPLC (11 Durchläufe mit Teilentnahme, Methanol/Wasser/25proz. wäßriges Ammoniak 94:6:1, 41 ml/min, 13 bar) 103 mg (14%,  $t_R = 21.0$  min) **18a** und 42 mg (6%,  $t_R = 21.1$  min) **18b** als gelbliche Kristalle mit Schmp. (aus Methanol/Chloroform) 71–72 bzw. 58–60°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): **15a**, 223 (100) [ $\text{M}^+$ ], 222 (84), 157 (36), 156 (85), 131 (33), 118 (24), 117 (63), 105 (23), 104 (36), 91 (26), 77 (69), 66 (31), 51 (21); **15b**, 223 (88) [ $\text{M}^+$ ], 222 (61), 157 (36), 156 (63), 118 (37), 117 (100), 105 (23), 104 (29), 91 (21), 77 (51), 66 (45), 51 (21); **18a**, 239, 237 (49, 50) [ $\text{M}^+$ ], 158 (21), 157 (33), 156 (100), 105 (58), 104 (62), 77 (73), 51 (39); **18b**, 239, 237 (69, 72) [ $\text{M}^+$ ], 158 (38), 157 (33), 156 (100), 105 (45), 104 (78), 77 (93), 51 (44), 39 (24). –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tab. 1 (**18a,b**), 2 (**15a,b**). –  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrN}$  (238.1): ber. C 55.48, H 5.08, N 5.88; gef. (**18a/18b**) C 54.94/55.46, H 5.16/4.99, N 5.73/5.74.

Zur Ermittlung der Herkunft der 6-H-Atome von **18a,b** wurde in einem Experiment mit  $\text{D}_2\text{O}$  hydrolysiert, was jedoch nicht zu den Deuterioderivaten von **18a,b** führte.

- [1] 8. Mitteilung: M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 473–476.
- [2] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [3] M. Schreck, M. Christl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 690–692.
- [4] M. Schlosser, Y. Naruse, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **1988**, *46*, 528–539; R. Ruzziconi, Y. Naruse, M. Schlosser, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4603–4610.
- [5] M. Christl, M. Braun, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1939–1946.
- [6] J. Backes, U. H. Brinker, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1989**, Bd. E19b, S. 391–510.
- [7] R. F. Boswell, R. G. Bass, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2419–2420.
- [8] M. Braun, Dissertation, Univ. Würzburg, **1990**.
- [9] K. G. Taylor, J. Chaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4158–4163.
- [10] M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 915–920; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 474–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 449–451.
- [11] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 476–478.
- [12] W. J. Elliott, J. Fried, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2469–2475.

[23/94]