

168. Die massenspektrometrische *retro-Diels-Alder*-Reaktion: 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin)

31. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen¹⁾

von Rudolf Gretler, Elefteria Askitoğlu, Hardy Kühne und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH - 8001 Zürich

(25. IV. 78)

The Mass Spectral *retro-Diels-Alder*-Reaction: 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline and 1,2,3,4-Tetrahydronaphthaline (Tetraline)

Summary

The *retro-Diels-Alder* reaction of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline and of its *N*-acetyl derivative was confirmed on the basis of labelled derivatives (*Scheme 2*). Furthermore, the loss of ethylene was investigated with the 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene- and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-one-derivatives given in *Schemes 4, 5 and 6*. In the case of the 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-one-derivatives ethylene is lost *via a retro-Diels-Alder* reaction. The loss of ethylene from 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (**1**) and from its derivatives is a rather complex reaction (*Scheme 8*): 1/3 of ethylene is split off $\mathbf{1}^+$ *via a formal retro-Diels-Alder* reaction, 2/3 are lost after a specific rearrangement. The ratio of these two fragmentation pathways depends very much on the substituents placed at the aliphatic and the aromatic rings, compare *e.g. Table 4*.

Durch Untersuchungen von Grützmacher & Puschmann [2] und von Loudon *et al.* [3] an deuterierten Derivaten wurde gezeigt, dass der Äthylenverlust aus Tetralin (= 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**1**)) im Massenspektrometer nicht wie bis anhin angenommen, z. B. [4], der Abspaltung von C(2)+C(3) im Zuge einer *retro-Diels-Alder*-Reaktion (*r-DA*-Reaktion) entspricht, sondern durch einen komplizierteren Prozess entsteht. Auch die von Gorfinkel *et al.* [5] an mono-¹³C-markierten Tetralinen vorgenommenen Studien haben eine *r-DA*-Reaktion widerlegt. Aufgrund dieser Untersuchungen wurden in der Folge auch Zweifel an anderen, bisher als *r-DA*-Reaktionen eingestuft massenspektrometrischen Fragmentierungen laut. Da 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carbolin (**2**), 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**3**), 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**4**) und Tetralin (**1**) Bausteine zahlreicher natürlicher und synthetischer Verbindungen sind und deren Strukturen in vielen Fällen durch die massenspektrometrische *r-DA*-Reaktion abgeleitet oder bestätigt wurden, kommt

¹⁾ 30. Mitt. s. [1].

diesem Prozess eine grosse strukturanalytische Bedeutung zu. Es erschien deshalb erstrebenswert, die aufgeworfenen Fragen mechanistisch eindeutig abzuklären.

Der massenspektrometrische Hauptzerfall von 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carbolin (2) wurde bereits früher als *r-DA*-Reaktion erkannt [6]. Ferner wurde in der vorhergehenden Mitteilung [1] der Beweis erbracht, dass 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (3) in der massenspektrometrischen Hauptreaktion Äthylen als Folge einer *r-DA*-Reaktion verliert.

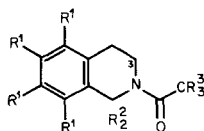
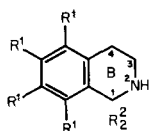


Untersucht wird in der vorliegenden Arbeit die Bildung des *r-DA*-Fragment-Ions aus 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (4), aus dessen *N*-Acetylverbindung 5, aus Tetralin (1) und einigen Derivaten.

1. Zum Massenspektrum von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (4). - Der von Loudon *et al.* [3] untersuchte massenspektrometrische Zerfall von 1-Deuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (6) steht zwar nicht im Widerspruch zu einer *r-DA*-Reaktion im Ring B, belegt ihn jedoch auch nicht zweifelsfrei. Es erwies sich deshalb als notwendig, Studien mit anderen Derivaten von 4 vorzunehmen.

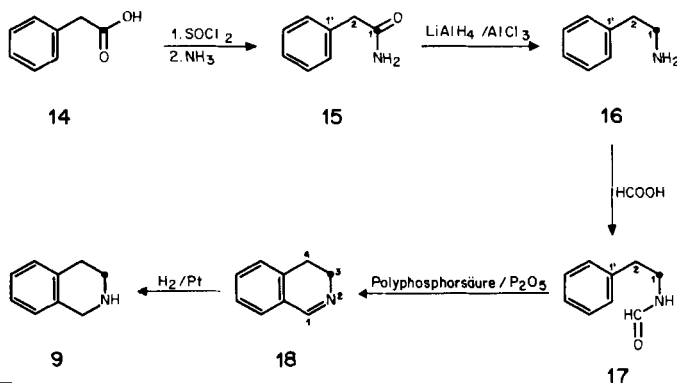
1.1. *Synthesen von markierten Derivaten.* Zur Abklärung des Hauptfragmentierungsmechanismus von 4 und 5 wurden die Verbindungen 7-9 bzw. 10-13 synthetisiert.

- 4 $R^1=R^2=H$
 6 $R^1=H, R^2=H, D$
 7 $R^1=D, R^2=H$
 8 $R^1=H, R^2=D$
 9 $R^1=R^2=H, ^{13}C(3)$



- 5 $R^1=R^2=R^3=H$
 10 $R^1=D, R^2=R^3=H$
 11 $R^1=R^3=H, R^2=D$
 12 $R^1=R^2=H, R^3=D$
 13 $R^1=R^2=R^3=H, ^{13}C(3)$

Schema 1²⁾



2) Die ^{13}C -Markierung (ca. 90 Atom-%) der in den Schemata und Tabellen angegebenen Verbindungen ist durch ● hervorgehoben.

5, 6, 7, 8-Tetradeuterio-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin (7) wurde durch Kochen von 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin (4) unter Rückfluss in 60proz. Deuterioschwefelsäure erhalten. Durch katalytische Hydrierung von 1-Hydroxyisochinolin wurde 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin-1-on gewonnen, welches mit LiAlD_4 zu 1, 1-Dideuterio-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin (8) reduziert wurde. 3- ^{13}C -1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin (9) wurde gemäss *Schema 1* aus 1- ^{13}C -Phenyllessigsäure (14) synthetisiert³⁾.

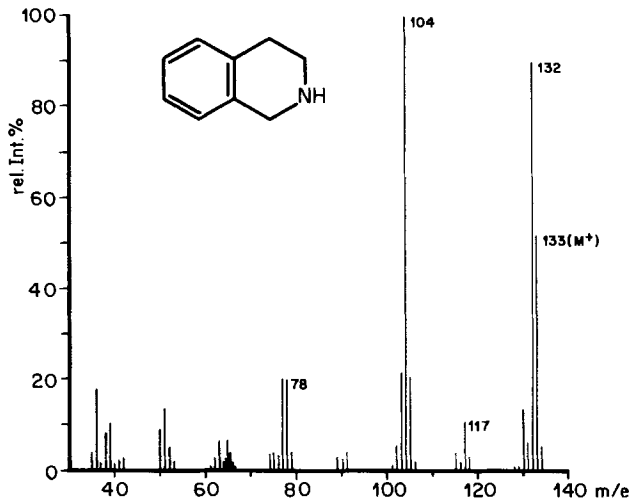


Fig. 1. Massenspektrum (70 eV) von 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin (4)

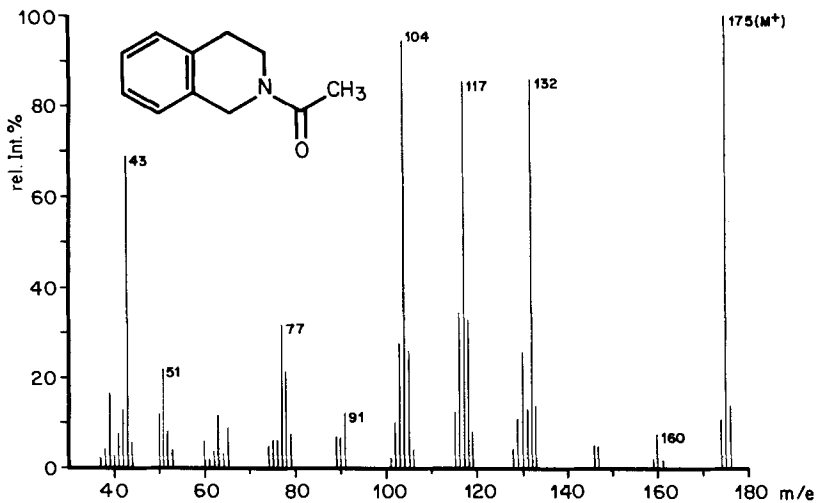


Fig. 2. Massenspektrum (70 eV) von N-Acetyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin (5)

³⁾ Die Cyclisierung von 17 (*Schema 1*) wurde gemäss [7] durchgeführt. Erwartungsgemäss entstand 3,4-Dihydroisochinolin (18) und nicht das angegebene 1, 2, 3, 4-Tetrahydroisochinolin (9).

Durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin in üblicher Weise wurden aus **4**, **7**, **8** und **9** die *N*-Acetylverbindungen **5**, **10**, **11** bzw. **13** hergestellt. Die Acetylierung von **4** mit $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}$ /Pyridin lieferte **12**.

Die erhaltenen Verbindungen wurden durch ihre spektroskopischen Daten (IR., $^1\text{H-NMR.}$, $^{13}\text{C-NMR.}$, MS.) charakterisiert und identifiziert (vgl. exper. Teil). Ausserdem zeigten alle Isotop-Isomeren von **4** und **5** korrektes Verhalten im DC.




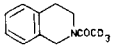

1.2. *Resultate und Diskussion.* Die Massenspektren von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**4**) und seinem *N*-Acetyl-Derivat **5** sind in den *Figuren 1* und *2* dargestellt.

Der Markierungsgrad der einzelnen Verbindungen ist in *Tabelle 1* angegeben und die Resultate bezüglich der massenspektrometrischen Hauptfragmentierung sind in *Tabelle 2* zusammengestellt.

Es sei erwähnt, dass die Reproduzierbarkeit der Massenspektren von **4** und **5** weder bei 70 noch bei 12 eV gut ist. Die Intensitäten der $[\text{M-Methylidenamin}]^+$ -Signale von **7-9** und der $[\text{M-(N-Acylmethylidenamin)}]^+$ -Signale von **10-13** wurden unter Berücksichtigung des jeweiligen Markierungsgrades der markierten und der Spektren der unmarkierten Verbindungen **4** und **5** berechnet. Die berechneten zeigen jedoch gegenüber den experimentell gefundenen Werten bei einigen Isotop-Isomeren Abweichungen von $\pm 15\%$, was hauptsächlich auf ein verschiedenes Ausmass von Nebenreaktionen trotz möglichst gleichen Spektrenaufnahmebedingungen für markierte und unmarkierte Verbindungen zurückzuführen ist. Auf eine Wiedergabe dieser berechneten Werte wurde deshalb verzichtet.

Bei der Abspaltung von 29 u aus dem Molekular-Ion von **4** handelt es sich um den Verlust von 1 C-, 3 H- und 1 N-Atom (vgl. exper. Teil). Ohne Berücksichtigung von Umlagerungsreaktionen ist das C-Atom, welches abgespalten wird, dasjenige aus Stellung 1 oder 3. Da C(1) mit beiden D-Atomen im Fragment-Ion verbleibt (Spektrum von **8**), C(3) jedoch abgespalten wird (Spektrum von **9**) und Austausch-

Tabelle 1. *Massenspektrometrisch bestimmter Markierungsgrad der 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin- und N-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Derivate (auf natürlichen Isotopengehalt korrigiert)*

Verbindung	d_0 (%)	d_1 (%)	d_2 (%)	d_3 (%)	d_4 (%)	d_5 (%)	D-Gehalt der 4 arom. H (%)	
	4, 5^{a)}	100	-	-	-	-	-	
	7, 10^{a)}	-	-	6	28	64	2	90 ^{b)}
	8, 11^{a)}	-	3	94	3	-	-	-
	12	-	-	5	95	-	-	-
		$^{13}\text{C}_0$ (%)	$^{13}\text{C}_1$ (%)					
	9, 13^{a)}c)	10	90					

^{a)} R = H oder Acetyl.

^{b)} Dieser Wert stimmt mit dem Integral des NMR.-Restsignals überein.

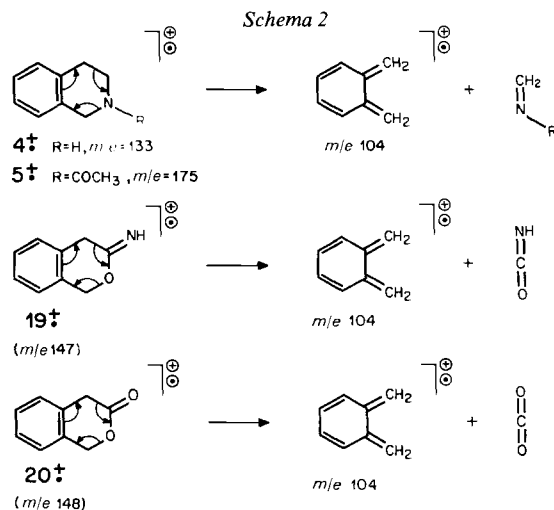
^{c)} Der ^{13}C -Gehalt wurde aus dem Spektrum von *N*-Formyl-1- ^{13}C -phenäthylamin (**17**) bestimmt.

Tabelle 2. Ausschnitt aus den Massenspektren (70 eV) von **4**, **5** und von deren Isotop-Isomeren (korrigiert auf natürlichen ¹³C-Gehalt)

Verbindung	Signalintensitäten (Σ der Region jeweils 100%), <i>m/e</i>								
	109	108	107	106	105	104	103	102	
	4	-	-	-	0,8	9,4	69	16,3	4,5
	7	5,3	41	25,4	15,7	8,3	4,3	-	-
	8	-	-	6,6	66,9	16,5	6,6	3,4	-
	9	-	-	-	2,7	8,0	64,4	19,3	5,6
	5	-	-	-	-	11,6	64,5	18,8	5,1
	10	7,8	47,6	25,6	11,5	4,6	2,7	-	-
	11	-	-	6	67,9	15	7,1	4	-
	13	-	-	-	5,8	14,4	56,8	17,8	5,2
	12	-	-	-	5,4	9,2	60,8	19,2	5,5

reaktionen zwischen den aromatischen und aliphatischen H-Atomen ausgeschlossen sind (Spektrum von **7**), kann unter Berücksichtigung des oben Gesagten der Verlust von $\text{CH}_2=\text{NH}$ als *r-DA*-Reaktion angenommen werden.

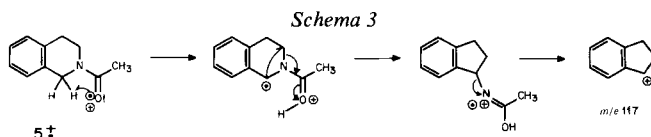
Beim Zerfall von *N*-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**5**) und seinen Isotop-Isomeren wurden analoge Resultate erhalten, die zu sinngemäss gleichen Schlussfolgerungen führen (Schema 2). Es sei erwähnt, dass auch die Heterocyklen **19** und



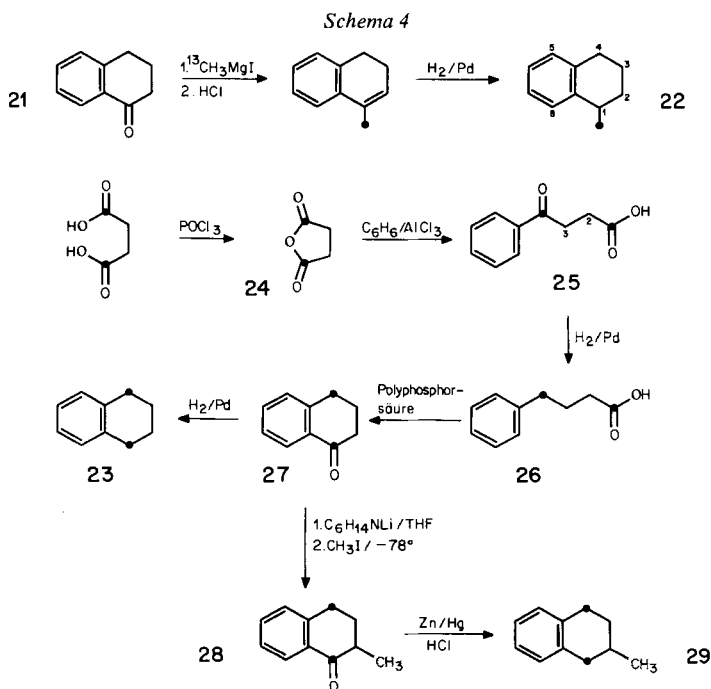
20 m/e 104 als Folge einer *r*-DA-Reaktion (in beiden Fällen Basispik) bilden; bezüglich Synthese und Spektren vgl. exper. Teil.

Auffallend im Spektrum der *N*-Acetylverbindung 5 ist das intensive Signal bei m/e 117, welches ein Doublet darstellt: ca. 20% C_8H_7N , ca. 80% C_9H_9 . Das Haupt-Ion entspricht dem Verlust von C_2H_4NO aus dem Molekular-Ion. Aufgrund der Spektren der markierten Derivate stammen drei H-Atome von C_2H_4NO aus der Methylgruppe des Acetylrestes, das vierte H-Atom von C(1) des Molekular-Ions. C(3) bleibt im Fragment-Ion enthalten. Es ist deshalb und aufgrund der Tatsache, dass beide Heteroatome abgespalten werden, anzunehmen, dass auch die beiden C-Atome diejenigen der Acetylgruppe sind. Eine entsprechende Formulierung ist *Schema 3* zu entnehmen. Diese Befunde ergeben eine Berichtigung des von *Baldwin et al.* [8] angegebenen Mechanismus. Der kleinere Teil des Signals bei m/e 117 entsteht formal durch Abspaltung der Acetylgruppe, von C(3) und 3 H-Atomen.

Erwähnenswert ist noch der Methylverlust aus dem Molekular-Ion 5^+ . In Übereinstimmung mit Arbeiten von *Richter et al.* [9] wird nicht $CH_3\cdot$ der Acetylgruppe abgespalten, sondern hauptsächlich unter Ringverengung C(3) als Methylradikal entfernt. Auch dieser Befund steht im Gegensatz zu früheren Aussagen [8]. 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (4) selbst zeigt ein $[M - H - CH_3]^+$ -Signal (m/e 117), welches durch Abspaltung des C(3), eines H-C(1) und drei weiterer H-Atome zustande kommt.



2. Zum Massenspektrum von Tetralin (1). - 2.1. Synthesen. Zur mechanistischen Untersuchung des Äthylenverlustes aus Tetralin wurden die in den *Schemata* 4-6 angegebenen Derivate 22, 23, 27-36 und 41 synthetisiert. Ausgehend vom 1-Tetra-



lon (**21**) wurde mit $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ gemäss *Schema 4* 1-([^{13}C]-Methyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**22**) hergestellt.

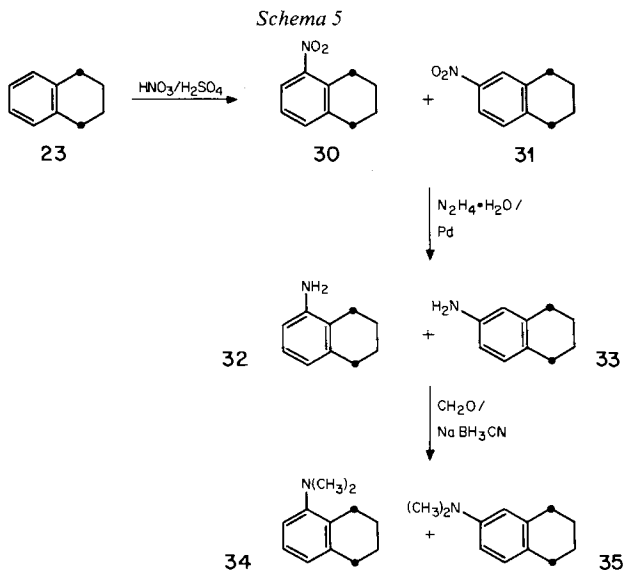
Die Synthese von 1,4-[^{13}C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**23**) erfolgte nach bekannten Methoden ausgehend von 1,4-[^{13}C]-Bernsteinsäure (*Schema 4*). Das als Zwischenprodukt auftretende 1,4-[^{13}C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-on (**27**) wurde auch zur Herstellung von 1,4-[^{13}C]-2-Methyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**28**) und 1,4-[^{13}C]-2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**29**) verwendet.

Die Nitrierung von **23** ergab die isomeren Mononitroverbindungen **30** und **31**, aus denen die entsprechenden Amino-Derivate **32** und **33** und daraus die *N,N*-Dimethylamino-Verbindungen **34** und **35** bereitet wurden, vgl. *Schema 5*.

Das 1,3-[^{13}C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**36**) wurde aus 1-[^{13}C]-Phenyllessigsäure (**14**) und 1,3-[^{13}C]-Malonsäure-diäthylester hergestellt (*Schema 6*)⁴⁾.

Die Verbindungen wurden durch Spektren (IR., $^1\text{H-NMR}$., $^{13}\text{C-NMR}$.) und MS.) sowie DC. charakterisiert und mit unmarkierten Verbindungen verglichen, vgl. exper. Teil.

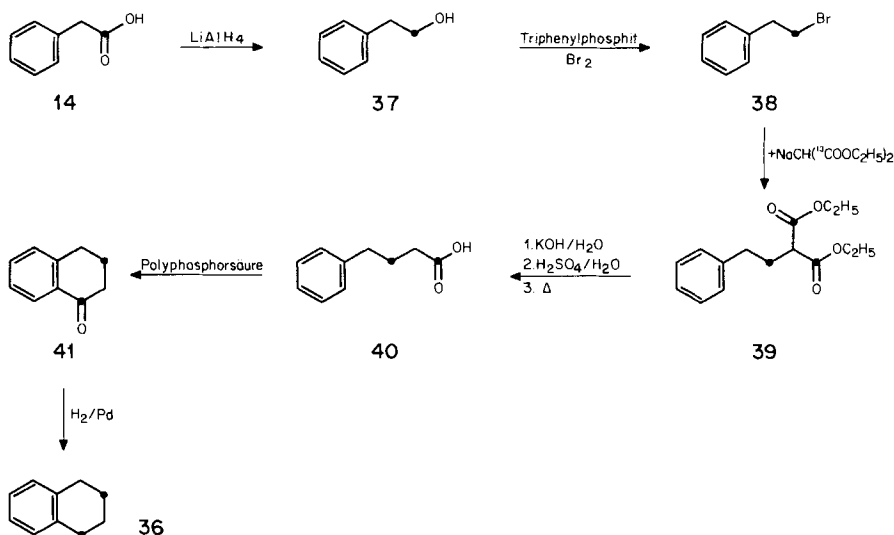
2.2. Resultate mit 1 und seinen Isotop-Isomeren und Diskussion. Die Daten bezüglich des massenspektrometrischen Äthylenverlustes von 1,2-[^{13}C]- und 2,3-[^{13}C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**42** und **43**) sind bekannt [10] und in *Tabelle 3* zusammen mit den Messresultaten, die aus den Massenspektren von **23** und **36** erhalten wurden, im Vergleich zum unmarkierten **1** angegeben.



⁴⁾ Aufgrund der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ist die Bromierung von **37** zu **38** (*Schema 6*) zu ca. 98,4% eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion und zu ca. 1,6% eine Reaktion unter Bildung des Phenonium-Ions **x**. Somit enthält das aus **37** synthetisierte Tetralin neben **36** ca. 0,8% **23**. Der geringe Anteil an «falsch» markiertem Präparat wurde bei der Auswertung des Massenspektrums von **36** nicht berücksichtigt.



Schema 6



Die früher [4] für den Hauptzerfall des Tetralins (1, vgl. Fig. 3) postulierte *r-DA*-Reaktion (vgl. Schema 7, (a)) würde zu den in Tabelle 3, Spalte D, angegebenen Intensitäten der Signalgruppe 104–106 führen. Die exper. Befunde (Tabelle 3, Spalte C) stehen mit Ausnahme der Resultate von 36 und selbstverständlich der unmarkierten Verbindung 1 in klarem Widerspruch zu diesem Mechanismus.

Ein zweiter von Loudon *et al.* [3] und Grützmacher & Puschmann [2] diskutierter Mechanismus (Schema 7, (b)) steht ebenfalls mit den in Tabelle 3, Spalte C, angegebenen Resultaten in Widerspruch. So wären beim Zerfall von 1,2- $[{}^{13}\text{C}]$ -1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (42) nur Signale bei *m/e* 104 und 106

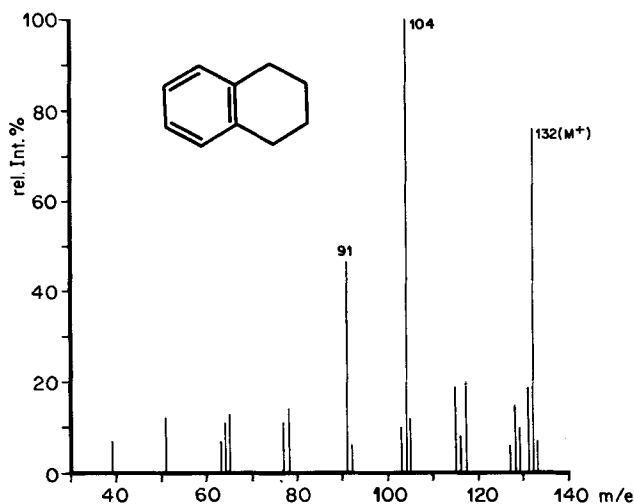


Fig. 3. Massenspektrum (70 eV) von Tetralin (1)

im Verhältnis von 50:50 zu erwarten; m/e 105 sollte unter Berücksichtigung des Markierungsgrades des Molekular-Ions eine Intensität von ca. 8% besitzen. Experimentell wurden jedoch ca. 38% gefunden. Für die anderen Derivate mit Ausnahme von **1** und **36** ergeben sich ähnlich grosse Diskrepanzen.

Die beiden übrigen in *Schema 7* angeführten Mechanismen (c) und (d) [2] würden für die Intensitäten der Signale m/e 104–106 je das gleiche Resultat liefern. Wiederum sprechen die Messergebnisse der Verbindungen **1** und **36** nicht gegen diese Mechanismen. Hingegen stimmen die Resultate der Spektren von **23**, **42** und **43** damit nicht überein. Beispielsweise wäre für **23** ohne Berücksichtigung des Markierungsgrades des Molekular-Ions ein Verhältnis von 50:50 der Signalintensitäten von m/e 105 und 106 zu erwarten.

Von den vier in *Schema 7* skizzierten Mechanismen erscheint trotz Widerspruch zu den exper. Befunden das Konzept einer *r-DA*-Reaktion (*Schema 7*, (a)) am attraktivsten: Der *r-DA*-Reaktion liegt die Spaltung der beiden benzylicsen Bindungen (C(1)–C(2) und C(3)–C(4)) zugrunde. Diese Spaltung lässt sich aber nicht nur als konzertierte Reaktion (d.h. gleichzeitiger Bruch von C(1)–C(2) und C(3)–C(4), s. *Schema 7*), sondern auch als stufenweiser Prozess unter primärer Bildung eines isomeren Molekular-Ions **a** gemäss *Schema 8* formulieren. Benzyl- und auch Allylsplaltungen sind in der Massenspektrometrie wohlbekannte Prozesse. Das Primär-Ion **a** lagert sich dann zum Tropylium-Ion **b** um, in dem C(1) (oder

Schema 7

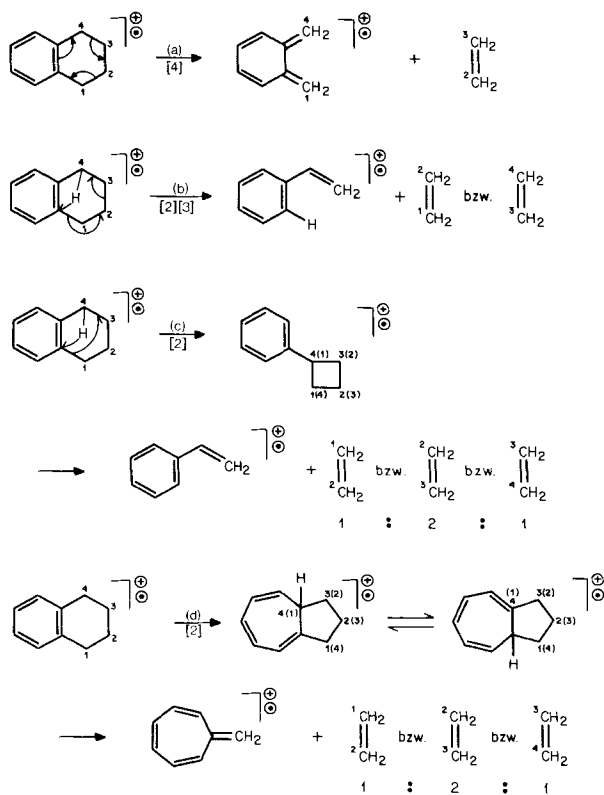


Tabelle 3. Gemessene (korrigiert auf natürlichen ^{13}C -Gehalt) und berechnete Intensitäten für den Äthylenverlust aus 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalinen

Verbindung	A ^{a)} M^+ [15 eV]		B ^{b)} gefunden für $(M-C_2H_4)^+$ bzw. $(M-C_2H_5)^+$ und $(M-C_2H_3)^+$		C ^{c)} gef.; bezogen auf m/e 104 von 1		D ^{d)} ber. für 100proz. formale <i>r-DA</i> -Reaktion		E ^{e)} ber. für vollständiges Gleichgewicht		F ^{f)} ber. für 67proz. Umlagerung und 33proz. formale <i>r-DA</i> -Reaktion								
	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e						
	98,4	1,6	-	2,9	88,2	8,8	-	100	-	100	-	100	-						
	82,7	16,2	1,1	29,1	38,1	32,8	0,0	31,8	-	90,8	9,2	20,7	49,5	29,9	27,6	35,7	36,7		
[10]																			
	82,1	16,2	1,7	3,7	79,2	14,6	2,5	1,3	91,0	7,7	-	90,2	9,8	-	90,2	9,8	9,8		
	81,6	16,7	1,7	26,8	60,7	10,9	1,7	28,2	66,0	5,8	81,6	16,7	1,7	20,4	49,2	30,4	27,2	65,5	7,3
	82,8	16,2	1,0	32,7	59,9	7,4	0,0	34,5	63,6	1,9	82,8	16,2	1,0	20,7	49,5	29,8	27,6	66,0	6,4
[10]																			
	81,9	16,9	1,2	6,2	55,8	38,0	0,0	4,8	59,4	33,7	-	-	100	20,5	49,4	30,1	-	60,2	39,8
[10]																			

a) In Spalte A wird die Intensität der Molekular-Ionen aus 15 eV-Massenspektren, korrigiert auf den natürlichen ^{13}C -Gehalt, angegeben. Für die Werte von **23**, **42** und **43** s. [10].

b) In Spalte B sind die gemessenen, auf den natürlichen ^{13}C -Gehalt korrigierten Intensitäten der Massenregion 103-106 zusammengefasst. Aufnahmebedingungen: **1**, **23** und **36** bei 70 eV, **23** [10], **42** und **43** bei 100 eV.

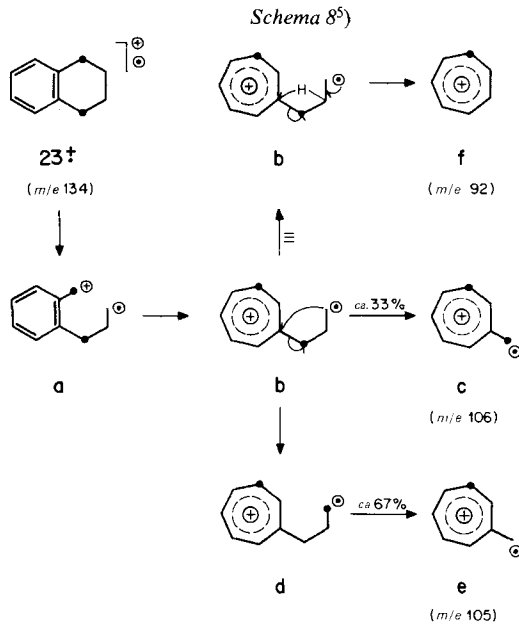
c) Spalte C leitet sich aus Spalte B ab, wobei die Ionen der Massen m/e 103 und 105 im Spektrum von **1** als (-H)- bzw. (+H)-Derivate vom Haupt-Ion m/e 104 angesehen werden und diese Anteile bei den markierten Derivaten entsprechend korrigiert sind.

d) Spalte D: Diese Werte wären unter Berücksichtigung des Markierungsgrades der Molekular-Ionen für eine 100proz. formale *r-DA*-Reaktion entsprechend *Schema 7*, (a) oder *Schema 8* a \rightarrow b \rightarrow c zu erwarten.

e) Spalte E: Diese Werte sind berechnet unter der Annahme eines Gleichgewichtes **23** \rightleftharpoons **42** \rightleftharpoons **43** und eines entsprechenden Gleichgewichtes für **36** gemäss *Schema 9* und unter Berücksichtigung des Markierungsgrades der Molekular-Ionen.

f) Spalte F enthält die entsprechend *Schema 8* zu erwartenden Werte, wobei ebenfalls der Markierungsgrad der Molekular-Ionen berücksichtigt ist.
Für **1** betragen die M^+ , $(M-1)^+$ und $(M-2)^+$ entsprechenden Massen 132, 131 und 130.

C(4) in den aromatischen Ring eingebaut ist⁵⁾ (Grund zur Annahme des Übergangs $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$ ist das Nichterreichen des Gleichgewichtes in *Schema 9*, vgl. folgenden Abschnitt). Das Tropylium-Ion \mathbf{b} kann nun auf verschiedene Weise reagieren. In *Schema 8* ist dies am Beispiel von 1,4-[¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**23**) erläutert. Durch direkte Äthylenabspaltung ($M^+ - ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$) aus \mathbf{b} entsteht \mathbf{c} (m/e 106). Die hier vorgeschlagene Äthylenabspaltung kann von derjenigen durch *r-DA*-Reaktion (*Schema 7*, (a)) nicht unterschieden werden, weshalb die direkte, ohne Umlagerung erfolgende Äthylenabspaltung im folgenden als formale *r-DA*-Reak-



		m/e 91	m/e 92	m/e 104	m/e 105	m/e 106
	42	50 ^{a)}	50 ^{a)}	33	33	33
	36	50	50	-	100	-
	23	-	100	-	67	33
	43	100 ^{a)}	- ^{a)}	33	67	-

a) Diese Werte sind geschätzt; exper. Befunde fehlen [10].

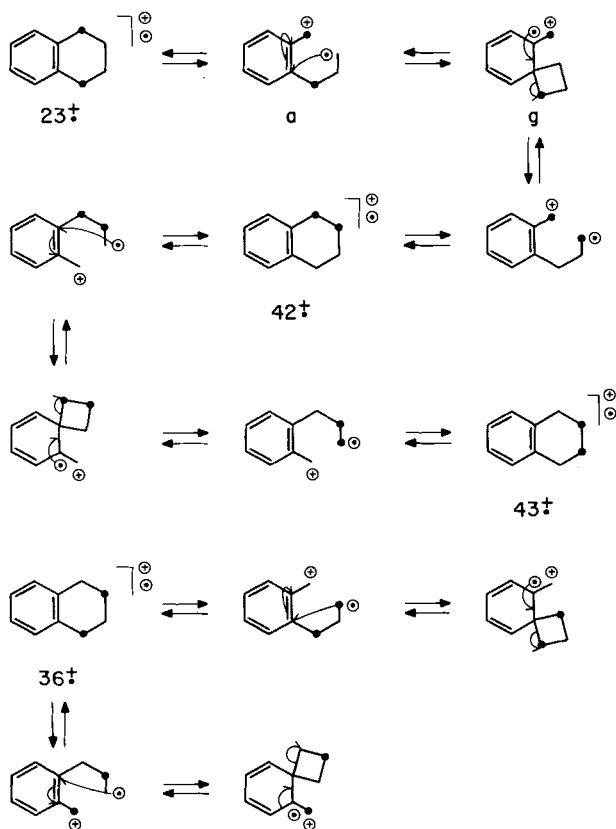
⁵⁾ Die in den Ringen der Tropylium-Ionen **b-f** angegebene Lage der ¹³C-Markierung ist rein formal; es liegen keinerlei Beweise für den angegebenen Ort des Einbaus vor. Eine Alternative zum Tropylium-Ion wäre ein Benzylum-Ion, welches sich allerdings nicht mehr cyclisieren dürfte.

tion bezeichnet wird. Andererseits kann sich **b** zum isomeren Ion **d** umlagern. Auch **d** hat die Möglichkeit Äthylen zu verlieren ($M^+ - ^{12}C^{13}CH_4$), wobei **e** (m/e 105) entsteht. Es existieren aber offensichtlich noch weitere Reaktionsmöglichkeiten für **b**. So kann unter H-Verschiebung und Abspaltung eines Propenylradikals **f** (m/e 92) gebildet werden. Im Falle der Verbindung **23** wurde ausschliesslich **f** und nicht das Ion m/e 91 gebildet, d.h. es wurde eines der beiden ursprünglich benzylständigen C-Atome in den Tropylium-Ring eingebaut, was gegen eine vollständige Verschmierung der C-Atome spricht.

Würde das Primär-Ion **a**, und nicht **b** (*Schema 8*), die erwähnte Umlagerung eingehen, so wäre der in *Schema 9* angegebene Mechanismus zu erwarten.

Dabei entsteht aus **a** das Spiro-Ion **g**, in dem der Cyclobutanring bezüglich der ^{13}C -Markierung unsymmetrisch ist. Für die Öffnung dieses Ringes in **g** sind zwei Möglichkeiten denkbar: Rückreaktion über **a** zum Ausgangs-Ion **23**⁺ oder über ein zu **a** isomeres Ion zu **42**⁺, das durch analoge Mechanismen in **43**⁺ übergehen kann. Damit müssten die drei Isotop-Isomere **23**⁺, **42**⁺ und **43**⁺ bei genügend langer Lebensdauer miteinander im Gleichgewicht stehen. Das vierte Isotop-Isomere **36**⁺ hingegen würde die zu **g** isotop-isomeren Spiro-Ionen bilden, welche jedoch dank ihrer Symmetrie nur **36**⁺ zurückbilden würden.

Schema 9



Nach diesem Mechanismus und unter der Annahme, dass zwischen 23^+ , 42^+ und 43^+ ein Gleichgewicht herrscht, müssten – von geringen Unterschieden im Markierungsgrad der Reaktanden abgesehen – die drei Substanzen gleiche Massenspektren liefern. Das Spektrum von **36** hingegen müsste verschieden sein. In *Tabelle 3*, Spalte E, sind die aufgrund von *Schema 9* zu erwartenden theoretischen Werte für die Intensitäten von m/e 104–106 aufgeführt. Sie stehen mit den exper. Befunden aber nicht im Einklang. Es sei auch erwähnt, dass beim Vorliegen dieser Gleichgewichte das Intensitätsverhältnis der Signale des Tropylium-Ions **f** (m/e 92) und seines isopropyl-Isomeren Ions (m/e 91) für alle vier Verbindungen 50:50 sein müsste. Auch diese Annahme wird durch das Spektrum von **23** widerlegt⁶⁾.

Es wurde im Falle von **23** versucht, durch Herabsetzung der Beschleunigungsspannung die Verweildauer der Ionen im Massenspektrometer zu verlängern, um damit eine grössere Annäherung an das Gleichgewicht zu erreichen. Es wurden jedoch keine Intensitätsänderungen in der $[M\text{-Äthylen}]^+$ -Region beobachtet. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich das einmal gebildete, ringgeöffnete isomere Molekular-Ion **a** zwar umlagern kann, jedoch ein Ringschluss zum Tetralin nicht mehr möglich ist. Als Grund für dieses Verhalten drängt sich die Bildung des Tropylium-Ions **b** (*Schema 8*) auf.

Das Ausmass des Äthylenverlustes aus **b** unter Bildung von **c** (*Schema 8*) im Vergleich zu demjenigen aus **b** über **d** nach **e** betrug *ca.* 1:2⁷⁾. Dasselbe Verhältnis zwischen direktem und nach Umlagerung erfolgtem Äthylenverlust wurde auch bei den Isotop-Isomeren **36**, **42** und **43** gefunden, vgl. *Schema 8* und *Tabelle 3*, Spalte F. Bei niedrigeren Ionisierungsenergien [10] wurde die in *Schema 8* angegebene Umlagerungsreaktion gegenüber dem direkten Äthylenverlust stärker bevorzugt.

Die gemessenen, korrigierten Werte der Spalte C (*Tab. 3*) zeigen im Falle der Verbindungen **23** und **36** maximal 2,1% absolute Abweichung von den berechneten Werten der Spalte F⁸⁾. Bei den Verbindungen **23**, **42** und **43** aus [10] sind die absoluten Abweichungen grösser, maximal 6,9%. Dies ist vermutlich hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Massenspektren bei 100 statt 70 eV aufgenommen wurden und dass das Normspektrum des unmarkierten Tetralins **1** in [10] nicht angegeben ist, so dass für alle korrigierten Werte der Spalte C das in *Tabelle 3* angegebene Normspektrum von **1** verwendet wurde. Es ist anzunehmen, dass der absolute Fehler unter Berücksichtigung der angegebenen Korrekturen auch im Bereich von *ca.* 2% liegt.

Wird der in *Schema 8* skizzierte Mechanismus auf die Fragmentierung von 1,1,2,2-Tetradeuterio-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin [2] [10] angewandt, so ist zu erwarten, dass die $[M\text{-Äthylen}]^+$ -Signale m/e 104, 106 und 108 in einem Verhältnis von 33:33:33 stehen und keine Signale bei m/e 105 und 107 auftreten – ausser denjenigen, die auf die unvollständige Markierung des Molekular-Ions zurückzuführen sind. Experimentell wurden jedoch die folgenden Resultate (korrigiert auf den natürlichen ¹³C-Gehalt, 100-eV-Spektren) gefunden: m/e 108 (21,7%), 107 (8,5%), 106 (34,9%), 105 (14,8%), 104 (19,8%); m/e 108–104: \sum 99,7%: [10]. Daraus ergibt sich,

⁶⁾ Leider fehlen in [10] entsprechende Angaben in den Spektren von **42** und **43**.

⁷⁾ Aus den in [5] angegebenen Werten für den Äthylenverlust von 1-¹³C]- und 2-¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin ergibt sich das Verhältnis von direktem zu nach Umlagerung erfolgtem Äthylenverlust von 38,5 zu 61,5.

⁸⁾ Isotopeneffekte wurden nicht berücksichtigt.

dass ausser den in *Schema 8* angegebenen Mechanismen zur Isomerisierung der C-Atome noch H-Austauschreaktionen ablaufen. So ist zu erwarten, dass z. B. im Ion **b** (*Schema 8*) 1, 2- und 1, 3-Wasserstoffverschiebungen eintreten, die zu H-isotopisomeren Ionen führen, die anschliessend Äthylen abspalten, teilweise unter Bildung der ungeradzahligigen Ionen m/e 105 und 107⁹⁾. Auch der D-Gehalt im Tropylium-Ion vom Typ **f** im Spektrum der tetradeuterierten Verbindung entspricht nicht dem aufgrund von *Schema 8* zu erwartenden Intensitätsverhältnis. Anstelle eines (50:50)-Verhältnisses von m/e 92 und 93 wurden die folgenden Werte gefunden [2]: m/e 94 (15%), 93 (49%), 92 (28%), 91 (8%); m/e 94-91: \sum 100%. Auch hierbei sind zusätzlich zu dem in *Schema 8* angegebenen Mechanismus noch H-Austauschreaktionen zur Erklärung nötig.

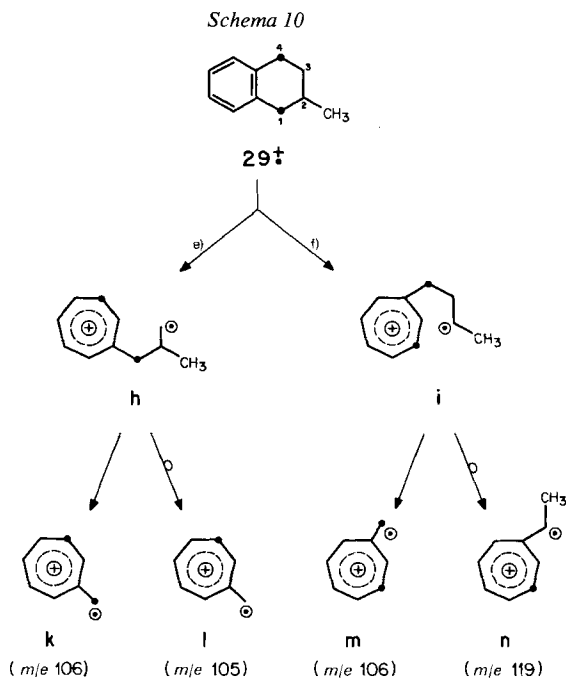
2.3. *Tetralin-Derivate*. Ausser dem unsubstituierten Tetralin wurden noch die Methyl-derivate **22** und **29** (*Schema 4*) sowie die am aromatischen Ring monosubstituierten Derivate **30-35** im Hinblick auf die *r-DA*-Reaktion untersucht.

Methyltetrahydronaphthalin. 1-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (**44**) zeigt als Basispik die Methylabspaltung. Dass es sich dabei um die an C(1) haftende Methylgruppe handelt, geht aus dem Spektrum von 1-([¹³C]-Methyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (**22**) hervor. Der Äthylenverlust aus **44** (Bildung von m/e 118) weist eine geringe Intensität auf (ca. 18%). Im Spektrum von **22** wird dieses Signal hauptsächlich nach m/e 119 verschoben, was besagt, dass das C-Atom der Methylgruppe nicht Teil des abgespaltenen Äthylens ist.

2-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin hingegen zeigt m/e 104 als Basispik, d. h. aus dem Molekular-Ion wird Propylen abgespalten, was formal einer *r-DA*-Reaktion entspricht. Daneben wird im Spektrum noch die Abspaltung von Äthylen aus dem Molekular-Ion registriert (m/e 118). Die Signale nach der Abspaltung von Propylen und von Äthylen (m/e 104 bzw. 118) stehen im Intensitäts-Verhältnis von 89:11. Im Gegensatz zu Tetralin ist dessen 2-Methylverbindung zur Spaltung der 1, 2-Bindung begünstigter (zusätzliche Aktivierung durch CH₃). Deshalb ist anzunehmen, dass der in *Schema 10* für die Fragmentierung von 1, 4-[¹³C]-2-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (**29**) angegebene Weg (f) bevorzugt abläuft. Die direkte Abspaltung von Propylen aus **i** führt zu **m** (m/e 106). Die entsprechend *Schema 8* am Tetralin beobachtete Umlagerung würde nach Äthylenabspaltung **n** (m/e 119) ergeben. Aus sterischen und energetischen Gründen scheint der Umlagerungsanteil klein zu sein¹⁰⁾. Spaltung der 3, 4-Bindung (*Schema 10* (e)) führt zum Ion **h**, welches in m/e 106 und 105 (nach Umlagerung) übergehen kann. Der Anteil

⁹⁾ Von den in *Schema 7* angegebenen Mechanismen vermag wie erwähnt keiner allein die exper. Befunde zu erklären. Eine Kombination der Mechanismen (a) und (b) im Verhältnis von ca. 1:2 würde jedoch den Resultaten aus den Spektren der ¹³C-markierten Substanzen genügen. Damit nicht in Übereinstimmung stehen die Befunde mit 1, 1, 2, 2-Tetradeuterio-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin [10]: die Intensitäten der Signale bei m/e 104 und 108 sind im 17eV-Massenspektrum grösser als im 100eV-Spektrum, wobei die Intensitätszunahme (100 eV → 17 eV) von m/e 108 4mal grösser ist als diejenige von m/e 104. Würde Mechanismus (b) (*Schema 7*) gelten, wäre aufgrund des Isotopeneffektes der H- gegenüber der D-Wanderung eine stärkere Zunahme der Intensität von m/e 104 zu erwarten.

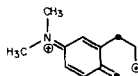
¹⁰⁾ Da noch andere Reaktionen des Molekular-Ions denkbar sind, die unter Äthylenverlust verlaufen, wurde darauf verzichtet, das Signal m/e 119 quantitativ mit den Signalen bei m/e 105 und 106 in Beziehung zu setzen.



an den Ionen, die ohne Umlagerung, d. h. formal gemäss einer *r*-DA-Reaktion, Propylen abspalten (entsprechend dem Markierungsgrad des Molekular-Ions *m/e* 106 (**k** und **m**) und 105), beträgt *ca.* 93%; das Ion **l**, welches aus einer Umlagerung hervorgegangen ist, hat eine Intensität von *ca.* 7%.

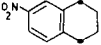

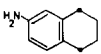
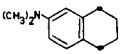
Amino- und Nitrotetrahydronaphthaline. Von den sechs 1,4-¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-Derivaten **30**–**35** zeigen die 5-Nitro- und die 5-Dimethylamino-Verbindungen **30** und **34** eine sehr geringe (<5 rel.%) Abspaltungstendenz von Äthylen aus dem Molekular-Ion, vgl. [11]. Das Spektrum von **30** weist grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von *o*-Nitrotoluol auf [12], d. h. die Hauptfragmente sind [M - OH]⁺ und [M - OH - NO]⁺. Dasjenige von **34** ist durch die Abspaltung von CH₃ charakterisiert. Auch in diesem Fall ist vermutlich der *o*-Effekt für dieses Verhalten verantwortlich.

Die Resultate der vier übrigen Substanzen **31**–**33** und **35** sind in *Tabelle 4* zusammengefasst. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die direkte, mit der *r*-DA-Reaktion zu vergleichende Äthylenabspaltung aus dem Molekular-Ion die Hauptreaktion darstellt und die in *Schema 8* diskutierte Umlagerung des Propylradikal-Restes unter dem Einfluss der Substituenten am aromatischen Ring stark zurückgedrängt wird. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist die Ausbildung eines *p*- bzw. *o*-chinoiden Systems, z. B. im Falle von **35**:



In welchem Ausmass die isomere Tropylium-Ionenstruktur vorliegt, wurde nicht untersucht.

Tabelle 4. Äthylenverlust aus den Molekular-Ionen der Amino- und Nitro-tetrahydronaphthaline (70 eV)

Verbindung	rel. Intensität des [M-28] ⁺ -Signals der unmarkierten Verbindung (M ⁺ = 100%)	[M-Äthylen] ⁺ -Region			Äthylenverlust	
		m/e	Intensität exper. ^{a)}	ber. ^{b)}	direkt	nach Umlagerung
 31	19%	151	49,1	49	60	40
		150	46,4	46		
		149	4,5	5		
 32	72%	121	45,3	44,9	55	45
		120	49,2	49,6		
		119	5,5 ^{c)}	5,5		
 33	122%	121	52,7	52,2	64	36
		120	43,2	43,1		
		119	4,0	4,7		
 35	60%	149	59,4	61,2	75	25
		148	35,6	35,0		
		147	5,0	3,8		

a) Die exper. Werte wurden durch Hochauflösung bestimmt und um den natürlichen Isotopengehalt korrigiert.

b) Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung des Markierungsgrades von 1,4-[¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**23**, Tabelle 3) und den zwei in Schema 8 angegebenen Wegen (direkte Äthylenabspaltung (formale *r*-DA.-Reaktion) bzw. Äthylenabspaltung nach Umlagerung). Deren Anteile sind in der folgenden Spalte der Tabelle 4 angegeben.

c) Der exper. Wert für *m/e* 119 in **32** konnte nicht direkt bestimmt werden (nicht aufgelöstes Signal). Es wurde zu 5,5% (1,7% aus unmarkierter und 3,8% aus monomarkierter Substanz) bestimmt.

Auffallend ist die Ähnlichkeit, mit der sich die Nitro- und Amino-Verbindungen **31** und **33** bezüglich des Äthylenverlustes verhalten, obwohl die Intensität des [M-Äthylen]⁺-Signals sehr deutlich verschieden ist. Bemerkenswert ist ferner, dass der Äthylenverlust aus der 5-Amino- und der 6-Amino-Verbindung **32** bzw. **33** mechanistisch im wesentlichen gleich verläuft.

1-Oxo-tetrahydronaphthaline. Das Massenspektrum von 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**21**) ist gekennzeichnet durch den intensiven Molekular-Ionenpik bei *m/e* 146 (78%) und den Basispik bei *m/e* 118. Im Spektrum von 1,4-[¹³C]-1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**27**) findet sich das Hauptsignal bei *m/e* 120, für welches die einheitliche Zusammensetzung C₆¹³C₂H₆O gefunden wurde. *m/e* 119 besteht zu 88% aus C₇¹³CH₆O und zu 7% aus C₈¹³CH₁₀. Die Atomzusammensetzung der Ionen der Masse 118 ist C₈¹³CH₉ (88%) und C₈H₆O (12%). Unter Berücksichtigung des Markierungsgrades des Molekular-Ions ergibt sich aus diesen Resultaten, dass **21** zu 1% unter Verlust von CO und zu 98% unter Verlust von C₂H₄ in *m/e* 118 übergeht. Innerhalb der Messgenauigkeit (ca. 2%) enthält das Äthylen nur die C-Atome 2 und 3. Ferner wurde gezeigt [13], dass 2,2-Dideuterio-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin C₂H₂D₂ abspaltet, d.h. **21** erleidet massenspektrometrisch eine formale *r*-DA.-Reaktion. Die am 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin gefundenen

Umlagerungsreaktionen (vgl. *Schema 8*) treten bei **21** nicht ein. Die 1-Oxo-tetrahydronaphthaline **41** und **28** verhalten sich analog, vgl. exper. Teil.

3. Zusammenfassende Betrachtung. - 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**1**) spaltet im Massenspektrometer Äthylen ab, was zum Basispek des Spektrums bei m/e 104 führt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist komplexer Natur: ca. 33% gehen formal eine *r-DA*-Reaktion ein, ca. 67% spalten das Äthylen erst nach einer Umlagerung ab (*Schema 8*). Der Anteil dieser Umlagerungsreaktion verringert sich nach Einführung von Substituenten sowohl im alicyclischen wie auch im aromatischen Teil der Molekel oder auch nach Einführung von Heteroatomen im alicyclischen Ring. Der Einfluss von Substituenten im alicyclischen Molekelteil kann zur leichteren Spaltung der in Frage kommenden Bindungen (im Falle von C(1)=O oder C(2)-CH₃), zur erschwerten Umlagerung (im Falle von C(2)-CH₃) oder zur Stabilisierung des entstehenden Äthylens durch Konjugation [14] führen. Andererseits bewirken Substituenten wie NO₂, NH₂ und N(CH₃)₂ an C(6) die Stabilisierung primär gebildeter Fragment-Ionen und damit eine Unterdrückung der Umlagerungsreaktion. Schliesslich begünstigt die Bildung von CH₂=NH (z. B. aus **2** und **4**) die *r-DA*-Reaktion eher als diejenige von CH₂=CH₂. Veränderungen an der 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-Molekel durch oben genannte Substituenten können jedoch auch die Äthylenabspaltung unterdrücken und zwar dann, wenn - durch diese Substituenten hervorgerufen - eine andere, energetisch günstigere Primärfragmentierung eintreten kann: Bei 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**44**) ist die Methylabspaltung, bei 5-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**30**) der durch den *o*-Effekt bewirkte Verlust von OH und NO und bei 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin die Bildung von H⁺ die bevorzugte Fragmentierungsreaktion.

Unser Dank gilt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Frau Dr. Annalaura Lorenzi und Herrn N. Bild für Massenspektren und Herrn dipl.-chem. H. Egli für die Aufnahme und Diskussion von ¹³C-NMR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Falls nicht anders angegeben gelten: Schmelzpunkte (Smp.) auf Mettler-FP-5-Gerät. - IR.-Spektren in CHCl₃, Angaben in cm⁻¹. - ¹H-NMR.-Spektren in CDCl₃ auf T-60 (60 MHz) und HA-100 (Varian); Angaben der Kopplungskonstanten *J* in Hz, der Kopplungsparameter und chem. Verschiebungen δ in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (= 0 ppm); *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplet, *qa*=Quartett, *qt*=Quintett, *m*=Multipllett; Restsignal=Signal des nicht ¹³C-markierten Anteils der Verbindung (ca. 10%). - ¹³C-NMR.-Spektren in CDCl₃, ¹H-rauschenkoppelt, auf Varian XL-100 (25,2 MHz). Die C-Atome der Phenylkerne werden aus Gründen der Übersichtlichkeit mit 1' usw. bezeichnet. - Massenspektren (MS.) auf CEC 21-110 B oder Varian MAT 711; Angaben der Pike in m/e (rel. %), wenn nicht anders angegeben ab m/e 30 (\geq 5%, ausser M⁺ und [M-Äthylen]⁺-Signale). «Element-map»-Hochauflösungen mit Varian-Gerät MAT 711. Alle MS.: 70 eV, Direkteinlass, 8 kV. Deuterium-Gehaltsbestimmungen wurden durch separate Messungen (Mittelwert aus mindestens 3 Spektren) erhalten; sie können nicht unbedingt aus den angegebenen Intensitäten berechnet werden. - Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20-50°/15 Torr. Trocknung organischer Extrakte über Na₂SO₄ oder MgSO₄. - Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel-Fertigfolien SIL N-HR/UV₂₅₄ (Machery-Nagel), präparative DC. an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck) oder Aluminiumoxid 60 PF₂₅₄ (Typ E, Merck). - Alle ¹³C-Chemikalien stammen von der Firma Merck, Sharp & Dohme,

Kanada, und enthalten mindestens 90 Atom-% ^{13}C . - LiAlD_4 und Acetanhydrid- d_6 von *Fluka* (≥ 99 Atom-% D). Abkürzungen: br. = breit, DMF = Dimethylformamid, HV. = Hochvakuum ($> 0,01$ Torr), THF = Tetrahydrofuran.

1. Markierte 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin-Derivate. - 1.1. *N-Trideuterioacetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (12)*. 0,67 g 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**4**); *Fluka*, destilliert bei 143–150°/12 Torr) wurden mit 2 ml Acetanhydrid- d_6 /Pyridin 1:1 bei RT. acetyliert, nach 16 Std. i. RV. eingedampft und der Rückstand destilliert (115°/0,02 Torr). Das Produkt erwies sich im DC. als identisch mit einem nicht-markierten Präparat. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,03 (s, 4 arom. H); 4,53 (br. s, 2 H-C(1)); 3,77–3,40 (m, 2 H-C(3)); 2,90–2,53 (m, 2 H-C(4)). - MS.: 179 (9), 178 (M^+ , 60; $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{D}_3\text{NO}$), 177 (9; $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{D}_3\text{NO}$), 134 (9; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{DN}$), 133 (48; $\text{C}_9\text{H}_9\text{DN}$), 132 (14; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$), 131 (12), 130 (12), 119 (15; $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}/\text{C}_8\text{H}_7\text{DN}/\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$), 118 (12), 117 (57), 116 (24), 115 (9), 106 (6), 105 (22), 104 (80), 103 (29), 102 (9), 91 (9), 89 (6), 79 (10), 78 (29), 77 (37), 76 (8), 75 (8), 74 (8), 65 (11), 63 (20), 52 (10), 51 (29), 50 (17), 46 (100), 45 (6), 44 (12), 43 (6), 42 (7), 41 (9), 40 (5), 39 (29), 38 (9). - D-Gehalt s. *Tabelle 1*. - MS. der unmarkierten Verbindung **5**: 176 (13), 175 (M^+ , 100; $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$), 174 (10; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}$), 160 (7; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}$), 147 (5; $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$); 133 (14; $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$), 132 (78; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$), 131 (11; $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), 130 (23; $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$), 129 (10; $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$), 119 (7; 50% $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$, 50% $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$), 118 (30; 60% $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$, 40% $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$), 117 (77; 80% C_9H_9 , 20% $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$), 116 (32; C_9H_8), 115 (11; C_9H_7), 105 (24), 104 (91), 103 (26), 102 (9), 91 (11), 90 (7), 89 (7), 79 (7), 78 (20), 77 (29), 76 (6), 75 (5), 65 (8), 63 (11), 60 (5), 52 (7), 51 (20), 50 (11), 44 (5), 43 (63), 42 (12), 41 (7), 39 (15).

1.2. *N-Acetyl-5,6,7,8-tetradeuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (10)*. 1.2.1. *5,6,7,8-Tetradeuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (7)*. 1,06 g **4** und 5 ml D_2SO_4 (*Merck*; 96–98%, ≥ 99 Atom-% D) in 3 ml D_2O wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit wasserfreiem Na_2CO_3 und 10 ml D_2O neutralisiert, mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und das Produkt im Kugelrohr destilliert (55°/0,02 Torr): 0,6 g (55%) **7**. - MS. ($\geq 10\%$): 137 (M^+ , 38), 136 (64), 135 (42), 134 (21), 133 (12), 121 (10), 109 (23), 108 (100), 107 (61), 106 (39), 105 (19), 104 (10), 82 (26), 81 (40), 80 (42), 79 (33), 78 (20), 77 (17), 76 (17), 75 (14), 67 (11), 66 (15), 65 (21), 64 (24), 63 (16), 62 (10), 55 (10), 54 (22), 53 (40), 52 (50), 51 (40), 50 (18), 42 (22), 41 (32), 40 (31), 39 (22), 38 (14), 30 (11). - D-Gehalt s. *Tabelle 1*. - MS. der unmarkierten Verbindung **4**: 134 (6), 133 (M^+ , 52), 132 (100), 131 (6), 130 (14), 117 (11), 105 (20), 104 (100; C_8H_8), 103 (24), 102 (6), 78 (19), 77 (19), 65 (6), 63 (7), 52 (5), 51 (13), 50 (7), 39 (8), 38 (7), 36 (19).

1.2.2. *N-Acetyl-5,6,7,8-tetradeuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (10)*. 0,6 g **7** wurden wie üblich mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert und aufgearbeitet. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,05 (m, Restsignal der arom. H, 0,4 H); 4,62 und 4,48 (2 s, 2 Konformere, 2 H-C(1)); 3,85–3,35 (m, 2 H-C(3)); 2,98–2,52 (m, 2 H-C(4)); 2,05 (s, CH_3). - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4) der unmarkierten Verbindung **5**: 7,07 (s, 4 arom. H); 4,56 (br. s, 2 H-C(1)); 3,87–3,43 (m, 2 H-C(3)); 3,00–2,60 (m, 2 H-C(4)); 2,03 (s, CH_3). - MS. ($\geq 10\%$): 180 (10), 179 (M^+ , 83), 178 (37), 177 (11), 164 (9), 137 (11), 136 (62), 135 (44), 134 (28), 133 (14), 122 (22), 121 (77), 120 (48), 119 (26), 118 (12), 109 (27), 108 (100), 107 (60), 106 (32), 105 (15), 94 (10), 82 (18), 81 (27), 80 (32), 79 (25), 78 (13), 65 (10), 64 (10), 54 (10), 53 (16), 52 (19), 51 (14), 43 (77), 42 (20), 41 (14), 40 (11). - D-Gehalt s. *Tabelle 1*.

1.3. *N-Acetyl-1,1-dideuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (11)*. 1.3.1. *1,1-Dideuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (8)*. 0,6 g 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin-1-on [15] wurden mit 0,54 g LiAlD_4 in 60 ml abs. Äther reduziert (2 Std. unter Rückfluss). Nach dem Hydrolysieren mit wässrigem Äther und Wasser wurde von den Salzen abfiltriert, getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert (50°/0,01 Torr): 0,25 g (49%) **8**. - MS.: 136 (7), 135 (M^+ , 54), 134 (43), 133 (38), 132 (7), 131 (12), 130 (5), 118 (6), 107 (21), 106 (100), 105 (28), 104 (12), 103 (5), 94 (16), 80 (12), 79 (18), 78 (17), 77 (22), 76 (5), 75 (6), 74 (14), 70 (10), 66 (8), 65 (12), 64 (6), 63 (11), 62 (5), 53 (8), 52 (12), 51 (24), 50 (12), 44 (9), 43 (12), 42 (6), 41 (10), 40 (8), 39 (20), 38 (7), 30 (40). - D-Gehalt s. *Tabelle 1*.

1.3.2. *N-Acetyl-1,1-dideuterio-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (11)*. 0,2 g **8** wurden wie üblich acetyliert. - IR. (CCl_4): 2100 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-CD}_2\text{-N}^{11}$), 1660 (*N,N*-disubst. Amid), 1420. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,07 (s, 4 arom. H); 3,83–3,43 (m, 2 H-C(3)); 2,97–2,57 (m, 2 H-C(4)); 2,00 (s, CH_3). - MS.: 178 (12), 177 (M^+ , 88), 176 (8), 162 (7), 135 (8), 134 (36), 133 (29), 132 (7), 131 (11), 120 (14), 119 (18), 118 (75), 117 (24), 116 (8), 107 (18), 106 (100), 105 (23), 104 (12), 103 (5), 80 (10), 79 (16), 78 (16), 77 (10), 63 (6), 53 (5), 52 (10), 51 (11), 50 (6), 44 (6), 43 (56), 42 (8), 41 (5), 40 (5), 39 (8). - D-Gehalt s. *Tabelle 1*.

¹¹⁾ Entsprechende IR.-Bande von **5**: 2850 cm^{-1} .

1.4. 3- ^{13}C -*N*-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**13**). 1.4.1. 1- ^{13}C -Phenylacetamid (**15**). Ausgangsprodukt war 1- ^{13}C -Phenyllessigsäure (**14**). - $^1\text{H-NMR.}$: 11,01 (*s*, COOH); 7,28 (*s*, 5 arom. H); 3,60 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), ^{13}\text{C}(1))=8$, 2 H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 177,5 (*d*, $J=0,5$, $^{13}\text{COOH}$); 133,2 (*d*, $J=2,6$, C(1')); 129,3 (*d*, $J=1,9$, C(2'), C(6')); 128,6 (C(3'), C(5')); 127,3 (*d*, $J=0,6$, C(4')); 41,0 (*d*, $J=55,4$, und *s* (Restsignal), C(2)). - MS.: 137 (M^+ , 35), 119 (3), 91 (100), 65 (11).

974 mg (7,11 mmol) **14** wurden in 5 ml SOCl_2 nach Zugabe eines Tropfens DMF unter einer Destillationsbrücke (CaCl₂-Rohr) 20 Min. auf 40° erwärmt. Dann wurde i.V. bei RT. das überschüssige SOCl_2 abgezogen, das gelbliche Phenyllessigsäurechlorid zu 10 ml eisgekühltem 25proz. Ammoniak getropft, der ausgefallene Niederschlag abgenutscht und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert: 758 mg (78%) **15**, Smp. 156°. - IR. (KBr; in Klammern Werte von unmarkiertem Phenylacetamid): 3340 (3365; NH), 3150 (3180; NH), 1595 (1645; Amid), 1455 (1460), 1400 (1420; C-N), 1285 (1295), 1185 (1190), 750 (750), 700 (705). - $^1\text{H-NMR.}$ (Aceton-*d*₆): 7,28 (*s*, 5 arom. H); 3,47 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), ^{13}\text{C}(1))=7$, und *s* (Restsignal), 2 H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 173,6 ($^{13}\text{C}(1)$); 134,6 (*d*, $J=2,5$, C(1')); 129,2 (*d*, $J=1,7$, C(2'), C(6')); 128,9 (*d*, $J=0,3$, C(3'), C(5')); 127,3 (*d*, $J=0,5$, C(4')); 43,2 (*d*, $J=48,1$, und *s* (Restsignal), C(2)). - MS.¹²⁾: 137 (6), 136 (M^+ , 42), 93 (7), 92 (87), 91 (100), 90 (6), 89 (8).

1.4.2. 1- ^{13}C -Phenäthylamin (**16**). 744 mg **15** wurden mit 680 mg LiAlH_4 und ca. 300 mg AlCl_3 in 60 ml abs. Äther 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Behandlung mit ges. Seignettesalz-Lösung wurde die Ätherphase dekantiert, diese über NaOH getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert (80°/12 Torr), 447 mg (67%) **16**. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,43-7,07 (*m*, 5 arom. H); 2,93 ($d \times t$, $J(\text{H}-\text{C}(1), ^{13}\text{C}(1))=136$, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(2))=7$, 2 H-C(1)); 2,73 ($d \times t$, $J(\text{H}-\text{C}(2), ^{13}\text{C}(1))=J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(1))=7$, 2 H-C(2)); 1,63 (*s*, 2 H-N). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 139,6 (*d*, $J=2,1$, C(1')); 128,6 (*d*, $J=1,8$, C(2'), C(6')); 128,2 (C(3'), C(5')); 125,9 (C(4')); 43,4 und 40,0 (AB-System, $J=34,3$, $^{13}\text{C}(1)$ bzw. C(2)). - MS.: 122 (M^+ , 7), 105 (4), 104 (4), 92 (11), 91 (31), 89 (5), 78 (4), 77 (5), 65 (12), 63 (4), 57 (4), 51 (5), 39 (6), 32 (8), 31 (100), 30 (9).

1.4.3. 1- ^{13}C -*N*-Formyl-phenäthylamin (**17**). 398 mg (3,26 mmol) **16** wurden mit 1 ml (26 mmol) 98proz. HCOOH -Lösung langsam auf 200° erhitzt. Während 1 Std. destillierten Wasser und überschüssiges HCOOH ab. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr (140°/0,1 Torr) ergab 401 mg (82%) **17**. - $^1\text{H-NMR.}$: 8,1-7,9 ($d \times d$, $J(\text{H}-\text{CO}, ^{13}\text{C}(1))=5$, $J(\text{H}-\text{CO}, \text{H}-\text{N})=2$, H-CO); 7,22 (*s*, 5 arom. H); 7,0-6,3 (br. Signal, H-N); 3,48 ($d \times qa$, 1,8 H, $J(\text{H}-\text{C}(1), ^{13}\text{C}(1))=140$, $J(\text{H}-\text{C}(1), \text{H}-\text{C}(2))=6$, und *m* (0,2 H, Restsignal), 2 H-C(1)); 3,07-2,53 (*m*, 2 H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ ¹³⁾: 161,3 (C=O); 138,4 (*d*, $J=2,0$, C(1')); 128,5 (*d*, $J=2,0$, C(2'), C(6')); 128,4 (C(3'), C(5')); 126,3 (C(4')); 39,2 und 35,4 (AB-System, $J=35,1$, $^{13}\text{C}(1)$ bzw. C(2)). - MS.: 150 (M^+ , 8), 106 (9), 105 (100), 104 (15), 92 (7), 91 (33), 78 (5), 65 (9), 59 (17). - MS. der unmarkierten Verbindung: 149 (M^+ , 8), 105 (12), 104 (100), 103 (16), 92 (9), 91 (49), 78 (8), 77 (10), 65 (33), 63 (14), 62 (6), 58 (56), 52 (6), 51 (22), 50 (13), 41 (8), 39 (34), 38 (8), 30 (94).

1.4.4. 3- ^{13}C -3,4-Dihydroisochinolin (**18**). 241 mg (1,61 mmol) **17** wurden gemäss [7] mit «SuperPPA» (1,4 g Polyphosphorsäure und 0,3 g P_2O_5 unter Rühren 1 Std. auf 170-180° erwärmt) 1,5 Std. bei 160-170° gerührt. Nach langsamem Kühlen wurden 2,5 ml Wasser zugefügt, unter Kühlung die Lösung mit ges. NaOH-Lösung auf pH 9 gebracht, mit Äther extrahiert, die Ätherphase über NaOH getrocknet und i.R.V. eingedampft: 184 mg (86%) rohes **18**. Um eine mögliche Disproportionierung [16] zu unterdrücken, wurde **18** ohne weitere Reinigung zu **9** umgesetzt.

1.4.5. 3- ^{13}C -1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (**9**). 184 mg (1,39 mmol) rohes **18** wurden in etwa 100 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit 56 mg PtO_2 (Heraeus) in einer Parr-Hydrierapparatur bei 3,7 atm H_2 5 Std. hydriert. Nach Destillation (120°/12 Torr): 143 mg (77%) **9**. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,20-6,80 (*s*-artiges *m*, 4 arom. H); 3,95 (br. *d*, $J(\text{H}-\text{C}(1), ^{13}\text{C}(3))=4$, 2 H-C(1)); 3,07 ($d \times t$, $J(\text{H}-\text{C}(3), ^{13}\text{C}(3))=136$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4))=6$, und *m* (Restsignal), 2 H-C(3)); 2,95-2,55 (*ga*-artiges *m*, 2 H-C(4)); 2,52 (*s*, H-N). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 135,6 (*d*, $J=4,4$, C(8a)); 134,5 (*d*, $J=2,5$, C(4a)); 129,1 (*d*, $J=3,3$, und *s* (Restsignal), C(5)); 126,0, 125,8 und 125,5 (3 *s*, C(6), C(7) und C(8)); 48,2 (*d*, $J=2,0$, C(1)); 43,8 (*s* und *d* (durch natürliche Markierung von

¹²⁾ Im MS. von **15** ist nur das Molekular-Ion gegenüber demjenigen der unmarkierten Verbindung um +1u verschoben.

¹³⁾ Die angegebenen Signale sind Hauptpeaks, die wie bei anderen *N*-substituierten Amiden durch das Vorliegen einer zweiten Konformation von Satelliten-Signalen begleitet sind.

C(4), $J=34,8$, $^{13}\text{C}(3)$); 29,0 (d , $J=34,8$, und s (Restsignal), C(4)). - MS.: 135 (5), 134 (M^+ , 51), 133 (100), 132 (26), 131 (30), 130 (28), 129 (9), 118 (5), 117 (11), 116 (6), 106 (6), 105 (21), 104 (100), 103 (30), 102 (9), 79 (6), 78 (27), 77 (19), 65 (9), 51 (12).

1.4.6. 3- ^{13}C -N-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (13). 134 mg (1 mmol) **9** wurden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet: 126 mg (72%) **13**. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,07 (s , 4 arom. H); 4,57 (br. s , 2 H-C(1)); 3,65 ($d \times m$, $J(\text{H-C}(3), ^{13}\text{C}(3)) \approx 140$, 2 H-C(3)); 3,07-2,60 (m , 2 H-C(4)); 2,04 (s , H_3C). - $^{13}\text{C-NMR}$. (Gemisch von ca. 40% Z - und ca. 60% E -Konformeren): 169,3 (d , $J=0,5$, CO); 134,8 (d , $J=3,0$, C(4a), Z -Konf.); 133,8 (d , $J=2,9$, C(4a), E -Konf.); 133,3 (d , $J=3,4$, C(8a), E -Konf.); 132,4 (d , $J=3,3$, C(8a), Z -Konf.); 128,7 (d , $J=3,0$, und s (Restsignal), C(5), Z -Konf.); 128,1 (d , $J=3,0$, und s (Restsignal), C(5), E -Konf.); 126,7-125,8 (m , C(6), C(7), C(8)); ca. 48,0 (m , C(1), Z -Konf.); 44,0 ($^{13}\text{C}(3)$, C(1), E -Konf.); 39,5 ($^{13}\text{C}(3)$, Z -Konf.); 29,3 (d , $J=34,6$, C(4), E -Konf.); 28,4 (d , $J=34,8$, C(4), Z -Konf.); 21,8 (CH_3 , Z -Konf.); 21,6 (d , $J=1,0$, CH_3 , E -Konf.). - MS.: 177 (13), 176 (M^+ , 97), 175 (17), 161 (12), 160 (9), 148 (19), 147 (17), 134 (9), 133 (83), 132 (27), 131 (38), 130 (20), 129 (13), 120 (7), 119 (29), 118 (100), 117 (56), 116 (36), 106 (11), 105 (32), 104 (94), 103 (31), 102 (10), 91 (21), 90 (16), 89 (12), 79 (13), 78 (39), 77 (31), 51 (19), 44 (29), 43 (53).

2. 1,2,3,4-Tetrahydro-2-oxanaphthalin-Derivate. - 2.1. 1,2,3,4-Tetrahydro-2-oxanaphthalin-3-imin (19). 2.1.1. 2-Cyanomethyl-benzoessäure (45). Gemäss [17] wurden 20 g Phthalid mit 20 g KCN umgesetzt: 16,65 g (69%) **45**, Smp. 114,5-115,1° ([12]: 113-115°). - MS.: 162 (10), 161 (M^+ , 90), 144 (19), 143 (100), 134 (21), 133 (93), 132 (10), 116 (31), 115 (85), 114 (8), 105 (34), 104 (16), 90 (17), 89 (44), 88 (15), 87 (7), 78 (9), 77 (16), 76 (7), 75 (8), 74 (9), 65 (7), 64 (10), 63 (30), 62 (18), 61 (9), 52 (5), 51 (20), 50 (20), 45 (10), 39 (29), 38 (12), 37 (9).

2.1.2. 2-Cyanomethyl-benzoessäure-methylester (46). **45** wurde mit ätherischer Diazomethanlösung zu **46** umgesetzt. Nach der Destillation des Öls im Kugelrohr (100°/0,01 Torr) erstarrte das Produkt zu farblosen Kristallen vom Smp. 47,5-47,9°: 13,51 g (75%) **46**. - MS.: 176 (12), 175 (M^+ , 90), 174 (29), 148 (6), 146 (10), 145 (13), 144 (80), 143 (100), 133 (21), 132 (23), 118 (7), 117 (7), 116 (53), 115 (37), 114 (10), 90 (14), 89 (44), 88 (10), 77 (10), 76 (7), 75 (6), 74 (6), 65 (5), 64 (8), 63 (25), 62 (12), 61 (5), 51 (12), 50 (14), 39 (20), 38 (7).

2.1.3. (2-Hydroxymethyl-phenyl)acetonitril (47). Nach [18] wurden 0,26 g **46** in THF gelöst und mit 0,025 g LiBH_4 (Fluka, 99%) 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit Wasser wurde verd. HCl-Lösung zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Dann wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit ges. wässriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und im Kugelrohr destilliert (100°/0,01 Torr): 0,18 g (82%) **47**. - IR. (Film): 3510 (OH), 3025, 2940 (CH_2OH), 2250 (CN), 1635, 1460, 1330, 1050, 740. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,25 (m , 4 arom. H); 4,58 (m , $\text{CH}_2\text{-OH}$); 4,30-4,00 (br. s , H-O); 3,65 (s , $\text{CH}_2\text{-CN}$). - MS.: 148 (8), 147 (M^+ , 58), 146 (9), 130 (18), 129 (100), 128 (16), 120 (22), 119 (25), 118 (11), 117 (5), 116 (8), 107 (10), 105 (7), 104 (47), 103 (15), 102 (11), 92 (8), 91 (45), 90 (11), 89 (14), 79 (18), 78 (11), 77 (17), 65 (11), 63 (12), 52 (7), 51 (16), 50 (8), 39 (13).

2.1.4. 3-Imino-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxanaphthalin (19). Beim längeren Stehen (ca. 1 Woche) von **47** in Substanz bildeten sich farblose Kristalle, die im Gegensatz zu **47** äther- und chloroformunlöslich sind (vgl. [19]). Umkristallisation von **19** aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Smp. 149,3-150,5°. - IR. (KBr): 3140, 2960, 2870, 1670 (C=NH), 1540, 1385, 1220, 1010, 750. - MS.: 148 (5), 147 (M^+ , 15), 133 (7), 130 (5), 120 (7), 119 (18), 118 (7), 108 (5), 107 (65), 105 (15), 104 (100), 103 (24), 102 (6), 93 (6), 92 (11), 91 (57), 90 (7), 89 (11), 79 (17), 78 (22), 77 (27), 65 (15), 63 (15), 62 (6), 52 (10), 51 (23), 50 (11), 43 (7), 39 (20), 38 (5).

2.2. 3-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-oxanaphthalin (20). **19** wurde durch Kochen mit verd. HCl-Lösung hydrolysiert. Extraktion mit Äther, Trocknung und anschliessende Destillation (100°/0,01 Torr) des Eindampfrückstandes ergab das Lacton **20** vom Smp. 77-79° ([20]: 81°). - IR. (KBr): 2880, 1745, 1480, 1460, 1410, 1395, 1255, 1230, 1190, 1150, 1040, 820, 765, 745. - MS.: 148 (M^+ , 25), 105 (11), 104 (100), 103 (22), 92 (6), 91 (30), 89 (10), 78 (20), 77 (9), 65 (10), 63 (14), 62 (6), 52 (7), 51 (16), 50 (10), 39 (15).

3. 1,4- ^{13}C -1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (23). - 3.1. 1,4- ^{13}C -Bernsteinsäure-anhydrid (24). 4,062 g 1,4- ^{13}C -Bernsteinsäure wurden mit 1,8 ml POCl_3 angefeuchtet, 25 Min. bei 118° gehalten [21] und **24** bei 155°/12 Torr destilliert: 3,278 g (95%), farblose Kristalle vom Smp. 118°.

3.2. 1,4- ^{13}C -4-Oxo-4-phenylbuttersäure (25). 3,27 g **24** wurden in 50 ml abs. Benzol unter Erwärmen teilweise gelöst. Nach Abkühlen wurden 7 g AlCl_3 zugegeben und die Suspension 30 Min. unter

Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde auf 0° gekühlt und 10proz. HCl-Lösung bis zur Zerstörung des überschüssigen AlCl₃ zugegeben. Danach wurde das Benzol i.R.V. abgezogen und der Niederschlag abfiltriert. Letzterer wurde mit verd. HCl-Lösung gewaschen, in wässrigem K₂CO₃ gelöst und heiss filtriert (Reinigung: Aktivkohle, *Celite*). Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur vollständigen Kristallisation angesäuert; 4,435 g (76%) **25**, farblose Kristalle vom Smp. 114,8–115,8°. - IR. (KBr): 1680, 1655 (COOH), 1645 (CO), 1595, 1580, 1450, 1400 (Aromat); unmarkierte Verbindung: 1700 (COOH), 1680 (CO), 1594, 1580, 1446, 1400. - ¹H-NMR.: 11,8 (br. s, COOH); 8,1–7,8 (br. m, 2 arom. H); 7,6–7,3 (br. m, 3 arom. H); 3,5–3,0 (*qi*-artiges *m*, 2 H–C(3)); 3,0–2,5 (*qi*-artiges *m*, 2 H–C(2)). - ¹³C-NMR.: 197,6 (*d*, *J* = 2,4, und *s* (Restsignal), ¹³C(4)); 178,7 (*d*, *J* = 2,4, ¹³C(1)); 136,3 (*d*, *J* = 53,4, und *s* (Restsignal), C(1')); 133,2 (*d*, *J* = 0,6, C(4')); 128,5 und 127,9 (je *d*, *J* = 4,0 bzw. *J* = 2,8, C(2'), C(3'), C(5'), C(6')); 33,1 (*d*, *J* = 41,2, und *s* (Restsignal), C(3)); 28,0 (*d*, *J* = 56,7, und *s* (Restsignal), C(2)). - MS.: 180 (*M*⁺, 5), 107 (7), 106 (100), 105 (15), 78 (7), 77 (75), 76 (5), 51 (25), 50 (10), 46 (7). - MS. der unmarkierten Verbindung: 178 (*M*⁺, 7), 106 (8), 105 (100), 78 (6), 77 (54), 53 (20), 52 (11), 47 (7).

3.3. 1,4-[¹³C]-4-Phenylbuttersäure (**26**). 4,695 g **25** wurden mit 3 atm H₂ an 5proz. Pd/C in Eisessig 20 Std. hydriert. Es wurde nun filtriert, das Filtrat i.R.V. eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr (115°/0,05 Torr) destilliert; 4,13 g (95%) **26**, farblose Kristalle vom Smp. 46,8–48,2°. - IR.: 1665 (¹³COOH, unmarkiert: 1710). - ¹H-NMR.: 11,5 (*s*, COOH); 7,2 (scharfes *d*-artiges *m*, 5 arom. H); 2,65 (*d* × *t*, *J*(H–C(4), ¹³C(4)) = 122, *J*(H–C(4), H–C(3)) = 7, 2 H–C(4)); 2,6–1,4 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3)). - ¹³C-NMR.: 180,0 (*d*, *J* = 3,6, und *s* (Restsignal), ¹³C(1)); 141,0 (*d*, *J* = 43,6, und *s* (Restsignal), C(1')); 128,4–128,2 (*m*, C(2'), C(3'), C(5'), C(6')); 125,9 (C(4')); 35,0 (*d*, *J* = 3,5, und *s* (Restsignal), ¹³C(4)); 33,4 (*d*, *J* = 43,2, und *s* (Restsignal), C(2)); 26,2 (*d*, *J* = 33,6, und *s* (Restsignal), C(3)). - MS.: 166 (*M*⁺, 25), 165 (5), 121 (6), 106 (44), 105 (100), 104 (16), 93 (7), 92 (61), 91 (10), 78 (8), 77 (7), 66 (12), 65 (10), 61 (12), 55 (20), 51 (11), 40 (7), 39 (14). MS. der unmarkierten Verbindung: 164 (*M*⁺, 37), 146 (8), 119 (12), 116 (6), 105 (41), 104 (100), 103 (6), 92 (8), 91 (83), 90 (10), 89 (8), 78 (9), 77 (10), 65 (25), 63 (13), 60 (13), 55 (10), 51 (18), 50 (10), 45 (16), 41 (15), 39 (18).

3.4. 1,4-[¹³C]-1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**27**). 4,086 g **26** wurden auf 70° erwärmt und unter Rühren mit 35 g Polyphosphorsäure versetzt [22]. Nach 30 Min. wurde der Brei abgekühlt, mit Eiswasser versetzt, die Lösung anschliessend mit Äther extrahiert, die Ätherphase nacheinander mit Wasser, 5proz. NaOH-Lösung, Wasser, 3proz. Essigsäure, Wasser, 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther i.R.V. abgezogen und der Rückstand bei 90–95°/0,05 Torr destilliert; 2,841 g (78%) **27**, farblose Flüssigkeit. - IR. (Film): 1680 (¹²C=O), 1645 (¹³C=O). - ¹H-NMR.: 8,15–7,85 (*m*, H–C(8)); 7,6–7,0 (*m*, 3 arom. H); 2,93 (*d* × *t*, *J*(H–C(4), ¹³C(4)) = 128, *J*(H–C(4), H–C(3)) = 6, und *t* (Restsignal), 2 H–C(4)); 2,86–2,33 (*qi*-artiges *m*, 2 H–C(2)); 2,3–1,7 (*m*, 2 H–C(3)). - ¹³C-NMR.: 197,9 (*d*, *J* = 2,8, und *s* (Restsignal), ¹³C(1)); 144,2 (*d* × *d*, *J* = 40,8, *J* = 3,0, C(4a)); 133,1 (*m*, C(6)); 132,3 (*d* × *d*, *J* = 51,1, *J* = 0,7, C(8a)); 128,5, 126,9 und 126,3 (je *m*, C(5), C(7), C(8)); 39,0 (*d* × *d*, *J* = 40,4, *J* = 2,4, C(2)); 29,6 (*d*, *J* = 2,7, und *s* (Restsignal), ¹³C(4)); 23,1 (*d* × *d*, *J* = 32,8, *J* = 1,2, C(3)). - MS.: 149 (5), 148 (*M*⁺, 50), 147 (14), 133 (12), 121 (6), 120 (95; C₆¹³C₂H₆O), 119 (26; 88% C₇¹³CH₆O, 7% C₈¹³CH₁₀, 5% Rest), 118 (12; 88% C₈¹³CH₉, 12% C₈H₆O), 117 (7), 116 (17), 92 (12), 91 (100), 90 (45), 89 (6), 78 (5), 77 (6), 66 (5), 65 (9), 64 (15), 63 (14), 52 (8), 51 (13), 50 (7), 40 (10), 39 (13). - MS. der unmarkierten Verbindung: 147 (9), 146 (*M*⁺, 78), 145 (7), 131 (12), 119 (9), 118 (100), 117 (8), 115 (10), 91 (9), 90 (40), 89 (9), 63 (8), 51 (7), 39 (8).

3.5. 1,4-[¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**23**). 2,81 g **27** in 60 ml Eisessig wurden in Gegenwart von 1,2 g 5proz. Pd/C 20 Std. mit H₂ (2 atm) reduziert, vgl. 3.3. Destillation (94°/12 Torr) lieferte 2,49 g (98%) **23**. - IR. (Film): 3050 (CH arom.), 2920 (CH aliph.), 1600, 1580, 1490 und 1450 (Aromat), 740 (*o*-disubst. Aromat); keine signifikanten Unterschiede zur unmarkierten Verbindung. - ¹H-NMR.: 7,1–6,9 (scharfes *d*-artiges *m*, 4 arom. H); 2,7 (*d* × *m*, *J*(H–¹³C(1), ¹³C(1)) = *J*(H–¹³C(4), ¹³C(4)) = 128, und *m* (Restsignal), 2 H–C(1), 2 H–C(4)); 2,0–1,4 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3)). - ¹³C-NMR.: 137,0 (*d* × *d*, *J* = 41,7, *J* = 0,5, C(8a), C(4a)); 129,0 (*t*, *J* = 2,6, C(5), C(8)); 125,3 (*d*, *J* = 1,2, C(6), C(7)); 29,4 (¹³C(1), ¹³C(4)); 23,2 (*d* × *d*, *J* = 33,6, *J* = 2,1, C(2), C(3)). - MS.: 135 (5), 134 (*M*⁺, 62), 133 (27), 132 (5), 131 (9), 130 (15), 129 (8), 119 (11), 118 (16), 117 (17), 116 (9), 106 (52), 105 (100), 104 (18), 93 (7), 92 (51), 91 (10), 80 (5), 79 (14), 78 (12), 77 (5), 66 (7), 65 (8), 52 (7), 51 (5). MS. der unmarkierten Verbindung: 133 (7), 132 (*M*⁺, 76), 131 (19), 129 (10), 128 (15), 127 (6), 117 (20), 116 (8), 115 (19), 105 (12), 104 (100), 103 (10), 92 (6), 91 (47), 78 (14), 77 (11), 65 (13), 64 (11), 63 (7), 51 (12), 39 (7).

4. 1,4-[¹³C]-2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**29**). - 4.1. 1,4-[¹³C]-2-Methyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**28**). Entsprechend [23] wurden 0,549 g (8,57 mmol) Butyllithium (2*M* in Hexan)

und 0,867 g (8,57 mmol) Diisopropylamin unter Kühlen (Aceton/Trockeneis) und Rühren in abs. N₂-Atmosphäre in 15 ml THF gelöst. Nach 30 Min. wurden bei -78° 1,417 g (9,6 mmol) **27** in 12 ml THF langsam zugetropft, nach 45 Min. rasch 6,45 g (45 mmol) CH₃I zugegeben, 4 Std. bei -78° und 1 Std. bei RT. gerührt. Es erfolgte Neutralisation mit 56 ml 10proz. HCl-Lösung und Extraktion mit Hexan. Der Hexanextrakt wurde nacheinander mit Wasser, 10proz. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert (105-110°/12 Torr). Es wurden 0,38 g (34%) reines **28** erhalten nach Entfernung des 2,2-dimethylierten Nebenproduktes durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) und Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Merck-Kieselgel 60 Å, 40-63 µm 16,5 mm × 50 cm, 2-Propanol/Heptan 1:999; Druck 5 atm, Flussrate 990 ml/Std.; Detektion: UV_(280 nm); Injektion: «Stop-Flow»-Septum-Injektor; 200 mg in 300 µl Heptan auf Varian LC 8500). - MS.: 163 (5), 162 (M⁺, 44), 161 (10), 147 (21), 133 (13), 132 (9), 129 (7), 121 (8), 120 (100), 119 (9), 118 (8), 117 (6), 116 (14), 104 (6), 92 (11), 91 (82), 90 (32), 78 (6), 77 (6), 64 (6), 63 (5), 51 (5), 39 (5). - MS. der mit ca. 10% 2,2-Dimethyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin verunreinigten, unmarkierten Verbindung: 174 (M⁺, 5), 161 (8), 160 (M⁺, 56), 159 (7), 145 (27), 132 (10), 131 (24), 129 (6), 128 (8), 127 (6), 120 (4), 119 (11), 118 (100), 117 (10), 116 (8), 115 (17), 103 (9), 102 (5), 91 (19), 90 (73), 89 (31), 78 (5), 77 (13), 76 (6), 65 (8), 64 (6), 63 (13), 62 (5), 58 (6), 51 (11), 50 (7), 43 (14), 39 (10).

4.2. 1,4-¹³C]-2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**29**). 370 mg (2,3 mmol) **28** wurden mit 2 ml ca. 20proz. HCl-Lösung, 1,5 ml Toluol und ca. 1 g Zinkamalгам 24 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei 3mal 0,4 ml konz. HCl-Lösung zugesetzt wurden. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther extrahiert, getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert: 145 mg (50%) rohes **29**, welches durch präp. DC. (Kieselgel/Pentan) gereinigt wurde: 67 mg (23%) **29**. - IR.: 3060, 3000, 2950, 2920, 2875, 2850, 1600, 1578, 1495, 1454; keine signifikanten Unterschiede zum Spektrum der unmarkierten Verbindung. - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,05 (s, 4 arom. H); 2,81 und 2,72 (je d × m, J(H-C(1), ¹³C(1)) = J(H-C(4), ¹³C(4)) = 128, und m (Restsignal), 2 H-C(1) und 2 H-C(4)); 1,77 (m, 2 H-C(3)); 1,45-1,20 (m, H-C(2)); 0,98 (d × d, J(H₃C, ¹³C(1)) = J(H₃C, H-C(2)) = 7, H₃C). - ¹³C-NMR.: 136,8 und 136,5 (je d × d, J = 41,6, J = 0,9 bzw. J = 41,8, J = 0,6, C(8a), C(4a)); 129,1-128,6 (m, C(5), C(8)); 125,4 und 125,3 (C(6), C(7)); 38,2 (d, J = 1,5, ¹³C(1)); 31,4 (A-Teil von AB × d, J_{AB} = 52,9, J(3,1) = 0,6, C(3)); 29,3 (B-Teil von AB × d, J_{AB} = 52,9, J(4,1) = 1,5, C(4)); 29,5 (m, C(2)); 22,0 (m, CH₃). - MS.: 149 (11), 148 (M⁺, 100), 147 (26), 146 (10), 133 (24), 132 (12), 131 (10), 130 (10), 129 (7), 119 (15), 118 (10), 117 (12), 116 (7), 107 (9), 106 (90), 105 (40), 104 (13), 93 (7), 92 (32), 91 (9), 79 (5), 78 (5), 65 (5). MS. der unmarkierten Verbindung: 147 (6), 146 (M⁺, 52), 131 (24), 129 (8), 128 (10), 118 (8), 117 (11), 116 (5), 115 (13), 105 (11), 104 (100), 103 (8), 91 (31), 78 (6), 77 (6).

5. Nitro- und Amino-Derivate von 1,4-¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**23**). - 5.1. Nitrierung von **23**. 1 g **23** in 50 ml CH₃NO₂ wurden 3 Std. bei 0° mit 14 ml 67proz. NHO₃-Lösung/konz. H₂SO₄-Lösung/Wasser 21:360:32 behandelt, dann mit CH₂Cl₂ extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Das Destillat (120°/0,01 Torr), 0,734 g, wurde durch präp. DC. (Alox, Pentan/Äther 49:1) in **30** und **31** getrennt.

5.1.1. 1,4-¹³C]-5-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**30**). Schneller wandernd, 77 mg (14%). - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,64 (d × d, J(H-C(6), H-C(7)) = 8, J(H-C(6), H-C(8)) = 2, H-C(6)); 7,4-7,1 (m, H-C(7), H-C(8)); 2,92 (d × m, J ≈ 131, und m (Restsignal), 2 H-C(1) und 2 H-C(4)); 2,05-1,55 (m, 2 H-C(2) und 2 H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 149,5 (br. Signal, C(5)); 139,9 (d, J = 41,9, und s (Restsignal, C(8a)); 133,6 (d × d, J = 2,7, J = 2,4, C(8)); 131,6 (d × d, J = 41,3, J = 1,1, C(4a)); 125,6 (d, J = 4,0, und s (Restsignal), C(7)); 121,6 (d, J = 1,0, C(6)); 29,8 und 26,1 (je d, J = 2,1, ¹³C(1) und ¹³C(4)); 22,4 und 22,0 (je d × m, J ≈ 33,5, C(2) und C(3)). - MS.: 179 (M⁺, 34), 178 (7), 163 (6), 162 (35), 161 (58), 160 (16), 151 (2), 149 (7), 148 (6), 147 (7), 146 (8), 145 (7), 134 (18), 133 (35), 132 (34), 131 (100), 130 (54), 129 (29), 128 (9), 121 (13), 119 (11), 118 (39), 117 (48), 116 (28), 108 (9), 107 (9), 106 (11), 105 (22), 104 (21), 103 (8), 93 (15), 92 (34), 91 (14), 90 (7), 88 (8), 86 (44), 84 (68), 80 (6), 79 (14), 78 (20), 77 (11), 66 (9), 65 (13), 64 (12), 63 (6), 56 (10), 55 (6), 54 (7), 53 (8), 52 (11), 51 (12), 49 (10), 47 (11), 44 (16), 43 (12), 42 (6), 41 (7), 40 (8), 39 (7), 36 (6), 32 (9), 30 (8). MS. der unmarkierten Verbindung: 177 (M⁺, 12), 161 (5), 160 (31), 159 (69), 149 (2), 147 (5), 145 (7), 144 (9), 143 (8), 132 (35), 131 (26), 130 (100), 129 (32), 128 (45), 127 (22), 121 (6), 120 (6), 119 (9), 118 (53), 117 (27), 116 (60), 107 (11), 105 (12), 104 (22), 103 (23), 102 (10), 92 (6), 91 (50), 90 (5), 89 (12), 79 (9), 78 (11), 77 (35), 76 (7), 65 (16), 64 (6), 63 (15), 55 (12), 53 (9), 51 (21), 50 (7), 44 (21), 43 (6), 41 (7), 40 (8), 39 (9), 32 (36).

5.1.2. 1,4-¹³C]-6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**31**). 99,5 mg (17%) gelbes Öl. - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,94 (m, H-C(5)); 7,92 (d, J(H-C(7), H-C(8)) = 8, H-C(7)); 7,19 (d × d, J(H-C(8),

H-C(7))=8, $J(H-C(8), {}^{13}C(1))=4$, H-C(8)); 2,89 ($d \times m$, $J(H-C(1), {}^{13}C(1))=J(H-C(4), {}^{13}C(4)) \approx 126$, und m (Restsignal), 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,88 (m , 2 H-C(2), 2 H-C(3)). - ${}^{13}C$ -NMR.: 145,7 (br. Signal, C(6)); 145,0 (d , $J \approx 43,0$, C(8a)); 138,4 (d , $J \approx 43,0$, C(4a)); 129,7 (C(7)); 123,8 (t , $J=2,9$, C(5)); 120,2 (d , $J=3,0$, C(8)); 29,6 und 29,4 (A-B-System, $J=2,0$, ${}^{13}C(1)$ und ${}^{13}C(4)$); 22,6 (d , $J=33,4$, und s (Restsignal), C(2), C(3)). - MS.: 180 (10), 179 (M^+ , 100), 178 (21), 163 (10), 162 (61), 161 (13), 151 (12); $C_6^{13}C_2H_7NO_2$, 150 (12); 91,6% $C_7^{13}C_1H_7NO_2$; 8,4% $C_7^{13}C_3H_{11}O$, 149 (15); 6,9% $C_8H_7NO_2$, 93,1% $C_8^{13}C_2H_{11}O$, 148 (6), 134 (6), 133 (48), 132 (53), 131 (31), 130 (29), 129 (14), 119 (6), 118 (16), 117 (34), 116 (16), 105 (10), 104 (13), 93 (21), 92 (38), 91 (13), 79 (10), 78 (15), 77 (9), 65 (9), 64 (8), 54 (7), 52 (8), 51 (9), 44 (13), 43 (11), 32 (7), 31 (8), 30 (7). MS. der unmarkierten Verbindung: 178 (13), 177 (M^+ , 100), 161 (17), 160 (59), 149 (19), 147 (18), 146 (9), 145 (7), 132 (10), 131 (54), 130 (48), 129 (25), 128 (21), 127 (11), 119 (9), 118 (11), 116 (21), 115 (31), 104 (5), 103 (14), 102 (6), 92 (6), 91 (52), 78 (6), 77 (21), 65 (8), 63 (12), 58 (9), 53 (9), 51 (12), 44 (23), 43 (15), 41 (8), 39 (8), 33 (16).

5.2. Reduktion von **30** und **31**. 137 mg Gemisch aus **30** und **31** wurden entsprechend [24] in 20 ml C_2H_5OH , 0,14 ml Hydrazinhydrat und 10 mg 5proz. Pd/C 2 Std. bei RT. und 1 Std. bei 70° reduziert und aufgearbeitet. Die Trennung der Isomeren **32** und **33** erfolgte durch präp. DC. (Kieselgel, Pentan/ CH_2Cl_2/CH_3OH 45:3:2).

5.2.1. 1,4- $[{}^{13}C]$ -1,2,3,4-Tetrahydro-5-naphthylamin¹⁴) (**32**). 29 mg (13% bzgl. **23**) Öl. - 1H -NMR. (100 MHz): 6,92 ($d \times d$, $J(H-C(7), H-C(6)) \approx J(H-C(7), H-C(8)) \approx 8$, H-C(7)); 6,65-6,35 (m , H-C(6), H-C(8)); 3,4 (br. s , H_2N); 2,73 ($d \times m$, $J(H-C(1), {}^{13}C(1)) \approx 126$, und m (Restsignal), 2 H-C(1)); 2,44 ($d \times m$, $J(H-C(4), {}^{13}C(4)) \approx 126$, und m (Restsignal), 2 H-C(4)); 2,0-1,6 (m , 2 H-C(2), 2 H-C(3)). - ${}^{13}C$ -NMR.: 144,1 (C(5)); 138,0 (d , $J \approx 43,0$, C(8a)); 125,8 (d , $J=4,1$, C(7)); 121,7 (d , $J \approx 43$, C(4a)); 119,5 (d , $J=2,8$, C(8)); 112,1 ($d \times d$, $J=J=0,6$, C(6)); 30,0 (d , $J=2,1$, ${}^{13}C(1)$); 24,1 (d , $J=2,1$, ${}^{13}C(4)$, C(2), C(3)). - MS.: 150 (9), 149 (M^+ , 100), 148 (57), 147 (10), 146 (5), 134 (9), 133 (19), 132 (16), 131 (13), 130 (6), 121 (27), 120 (36), 119 (11), 117 (7), 107 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: 148 (8), 147 (M^+ , 100), 146 (38), 144 (6), 132 (17), 131 (16), 130 (16), 129 (7), 128 (6), 120 (7), 119 (72), 118 (17), 117 (6), 115 (9), 106 (9), 91 (9), 77 (5), 66 (5).

5.2.2. 1,4- $[{}^{13}C]$ -1,2,3,4-Tetrahydro-6-naphthylamin¹⁴) (**33**). 45 mg (22% bzgl. **23**) Öl. - 1H -NMR. (100 MHz): 6,84 ($d \times d$, $J(H-C(8), H-C(7))=8$, $J(H-C(8), {}^{13}C(1))=4$, H-C(8)); 6,55-6,30 (m , H-C(5), H-C(7)); 3,36 (br. s , H_2N); 2,67 ($d \times m$, $J(H-C(1), {}^{13}C(1)) \approx J(H-C(4), {}^{13}C(4)) \approx 126$, und m (Restsignal), 2 H-C(1), 2 H-C(4)); 1,95-1,55 (m , 2 H-C(2) und 2 H-C(3)). - ${}^{13}C$ -NMR.: 143,7 (d , $J=4,3$, C(6)); 137,7 (d , $J=40,4$, C(4a)); 129,7 (m , C(8)); 127,2 ($d \times d$, $J=43,1$, $J=0,6$, C(8a)); 115,3 ($d \times d$, $J=J=3,0$, C(5)); 113,1 ($d \times d$, $J=J=3,7$, C(7)); 29,5 und 28,6 (2 d , $J=2,0$, ${}^{13}C(1)$, ${}^{13}C(4)$); 24,1 und 24,0 (2 m , C(2), C(3)). - MS.: 150 (9), 149 (M^+ , 100); 6,7% $C_7^{13}C_3H_{12}N$, 93,3% $C_8^{13}C_2H_{13}N$, 148 (77); 77,8% $C_8^{13}C_2H_{12}N$, 22,2% $C_9^{13}CH_{13}N$, 147 (14), 146 (6), 145 (5), 133 (16), 132 (17), 131 (11), 130 (5), 129 (5), 122 (5), 121 (67); $C_6^{13}C_2H_9N$, 120 (71); 76,5% $C_6^{13}C_2H_8N$, 23,5% $C_7^{13}CH_9N$, 119 (18); 14,7% $C_6^{13}C_2H_7N$, 44,1% $C_7^{13}CH_8N$, 29,4% C_8H_9N , 11,8% $C_7^{13}C_2H_9$, 118 (6), 117 (8), 107 (8), 105 (6), 93 (10), 92 (7), 78 (6), 73 (5), 66 (9), 52 (5), 32 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: 148 (10), 147 (M^+ , 82), 146 (42), 144 (5), 132 (7), 131 (8), 130 (9), 120 (11), 119 (100), 118 (23), 117 (9), 115 (10), 106 (7), 104 (6), 93 (5), 91 (8), 89 (5), 78 (6), 77 (11), 65 (11), 63 (6), 52 (6), 41 (9), 39 (11).

5.3. N,N-Dimethylierung von **32** und **33**. Ein aus 354 mg Gemisch von **30** und **31** nach 5.2.2. bereitetes Gemisch von **32** und **33** wurde in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 2 ml 35proz. wässriger Formaldehyd-Lösung und 400 mg $NaBH_3CN$ (Fluka) methyliert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisation mit CH_3COOH , Eindampfen i. RV., Aufnahme des Rückstandes in Äther und Reinigung entsprechend [25] [26]. Die Trennung der Isomeren **34** (schneller wandernd) und **35** erfolgte durch präp. DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 97:3).

5.3.1. 1,4- $[{}^{13}C]$ -N,N-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-5-naphthylamin¹⁴) (**34**). 79 mg (13% bzgl. **23**). - 1H -NMR. (100 MHz): 7,3-6,6 (m , 3 arom. H); ca. 2,78 ($d \times m$, $J(H-C(1), {}^{13}C(1)) \approx J(H-C(4), {}^{13}C(4)) \approx 126$, und m (Restsignal), 2 H-C(1) und 2 H-C(4)); 2,64 (s , $(CH_3)_2N$); 1,79 (m , 2 H-C(2), 2 H-C(3)). - ${}^{13}C$ -NMR.: 152,5 (d , $J=2,9$, C(5)); 138,0 (d , $J=41,3$, C(8a)); 132,1 ($d \times d$, $J=42,0$, $J=0,7$, C(4a)); 125,5 (m , C(7)); 123,9 ($d \times d$, $J=J=2,7$, und 2 s (Restsignale), C(8)); 115,6 ($d \times d$, $J=1,5$, $J=0,6$,

¹⁴) Die Verbindungen **32**-**35** wurden abweichend von den IUPAC-Regeln wie alle übrigen Tetrahydro-naphthalin-Derivate numeriert; systematischer Name von **32**: 5,8- $[{}^{13}C]$ -5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthylamin.

C(6)); 44,5 (s, (CH₃)₂N)); 29,8 und 25,5 (2 m, ¹³C(1), ¹³C(4)); 23,0 (m, C(2), C(3)). – MS.: 178 (8), 177 (M⁺, 68), 176 (22), 163 (12), 162 (100), 161 (37), 160 (12), 149 (2), 148 (8), 147 (33), 146 (32), 145 (15), 133 (10), 132 (15), 131 (20), 130 (12), 129 (5), 119 (15), 118 (11), 117 (11), 92 (7), 86 (10), 84 (15). MS. der unmarkierten Verbindung: 176 (9), 175 (M⁺, 70), 174 (9), 161 (14), 160 (100), 159 (15), 158 (7), 147 (2), 146 (9), 145 (33), 144 (25), 143 (5), 131 (9), 130 (12), 129 (9), 128 (6), 118 (13), 115 (8), 91 (8), 77 (5).

5.3.2. 1,4-[¹³C]-N,N-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-naphthylamin¹⁴) (35). 85 mg (14% bzgl 23). – ¹H-NMR. (100 MHz): 6,92 (d × d, J(H–C(8), H–C(7))=8, J(H–C(8), ¹³C(1))=4, H–C(8)); 6,7–6,4 (m, H–C(5), H–C(7)); 2,86 (s, (CH₃)₂N); 2,72 (d × m, J(H–C(1), ¹³C(1)) ≈ J(H–C(4), ¹³C(4)) ≈ 126, und m (Restsignal), 2 H–C(1) und 2 H–C(4)); 1,79 (m, 2 H–C(2) und 2 H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 148,8 (m, C(6)); 137,3 (d, J=40,9, C(4a)); 129,5 (m, C(8)); 125,7 (d × d, J=43,2, J=0,6, C(8a)); 113,4 (m, C(5)); 111,3 (d, J=3,4, C(7)); 41,1 (s, (CH₃)₂N)); 30,0 und 28,4 (je m, ¹³C(1), ¹³C(4)); 23,8 (m, C(2) und C(3)). – MS.: 178 (13), 177 (M⁺, 100); C₁₀¹³C₂H₁₇N, 176 (99); 75% C₁₀¹³C₂H₁₆N, 25% C₁₁¹³CH₁₇N, 175 (25); 8,3% C₁₀¹³C₂H₁₅N, 83,3% C₁₁¹³CH₁₆N, 8,3% C₁₂H₁₇N, 174 (6), 162 (6), 161 (13), 160 (19), 159 (7), 149 (44); 93,5% C₈¹³C₂H₁₃N, 6,5% C₇¹³C₃H₁₂N, 148 (42); 58,3% C₉¹³CH₁₃N, 41,7% C₈¹³C₂H₁₂N, 147 (13); 25% C₁₀H₁₃N, 75% C₉¹³CH₁₂N, 146 (6), 145 (7), 134 (9), 133 (26), 132 (14), 131 (12), 130 (10), 129 (5), 119 (5), 118 (8), 117 (11), 93 (5), 92 (8), 86 (9), 84 (14), 78 (5), 74 (6), 42 (5). MS. der unmarkierten Verbindung: 176 (19), 175 (M⁺, 100), 174 (93), 160 (8), 159 (16), 158 (8), 148 (7), 147 (60), 146 (22), 144 (7), 132 (14), 131 (24), 130 (10), 129 (10), 128 (9), 115 (11), 91 (14), 86 (12), 84 (17), 77 (9), 73 (doppelt-geladenes Fragment, 7), 51 (5), 42 (6).

6. 1-(¹³C]-Methyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (22). – Zu einer Lösung von ¹³CH₃MgI in 3 ml Äther, hergestellt aus 1 g (7 mmol) ¹³CH₃I und 0,17 g Mg-Spänen, wurden 0,708 g (4,85 mmol) 21 in 6 ml Äther zugetropft und nach 1,5 Std. wie üblich aufgearbeitet. Das Destillat (85°/12 Torr), 1-(¹³C]-Methyl)-3,4-dihydronaphthalin wurde in 95proz. C₂H₅OH in Gegenwart von 262 mg 10proz. Pd/C mit H₂ hydriert; nach Destillation des Abdampfrückstandes bei 70°/12 Torr: 183 mg (19% bezogen auf CH₃I) 22. – IR.: 3060, 3003, 2928, 2860, 1600, 1580, 1488, 1456. – ¹³C-NMR.: 142,0 und 136,6 (je d, J=1,6 bzw. J=1,4, C(8a), C(4a)); 128,8 (C(5)); 127,9 (d, J=0,6, C(8)); 125,5 und 125,3 (C(6) und C(7)); 32,5 (d, J=34,8, C(1)); 31,5 (C(4)); 30,0 (C(2)); 22,9 (¹³CH₃); 20,5 (C(3)). – MS.: 147 (M⁺, 29), 146 (5), 132 (11), 131 (100), 130 (5), 129 (13), 128 (9), 119 (15), 118 (14), 117 (7), 116 (14), 115 (10), 104 (9), 103 (5), 92 (5), 91 (23), 78 (5), 77 (6), 65 (5), 51 (5).

7. 1,3-[¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (36). – 7.1. 1-[¹³C]-Phenäthylalkohol (37). Zu einer Suspension von 0,3 g LiAlH₄ in abs. Äther wurde 1 g in Äther gelöste 1-[¹³C]-Phenyllessigsäure (14) getropft. Nach 3 Std. Kochen unter Rückfluss wurde hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde nacheinander mit verd. H₂SO₄-Lösung, Wasser, verd. NaOH-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther i.R.V. abgezogen: 0,75 g (83%) 37, farbloses Öl. – ¹H-NMR.: 7,23 (s-artiges m, 5 arom. H); 3,82 (d × t, J(H–C(1), ¹³C(1))=138, J(H–C(1), H–C(2))=7, und t (Restsignal), 2 H–C(1)); 2,76 (d × t, J(H–C(2), ¹³C(1))=J(H–C(2), H–C(1))=7, 2 H–C(2)); 1,88 (s, HO). – ¹³C-NMR.: 138,4 (d, J=2,1, C(1')); 128,9 (d, J=1,5, C(2'), C(6')); 128,5 (C(3'), C(5')); 126,4 (C(4')); 63,7 (¹³C(1)); 39,2 (d, J=35,8, und s (Restsignal), C(2)). – MS.: 123 (M⁺, 30), 93 (6), 92 (60), 91 (100), 78 (7), 65 (20), 52 (5), 39 (6). – MS. der unmarkierten Verbindung: 122 (M⁺, 30), 93 (5), 92 (70), 91 (100), 78 (5), 77 (6), 65 (18), 52 (6), 39 (7).

7.2. 1-[¹³C]-Phenäthylbromid (38). Zu 0,5 g 37 wurden unter Kühlen (Eisbad) 1,3 g Triphenylphosphit zugegeben. Dann wurden langsam 0,7 g Brom zugetropft [27]. Die Lösung wurde 1 Std. bei RT. gerührt und danach 38 abdestilliert. Die Reinigung des im DC. leicht verunreinigten Destillats erfolgte durch Aufnahme in Äther und Waschen mit ca. 2N KOH und Wasser, anschliessendem Trocknen und Destillieren (105–115°/12 Torr): 0,591 g (78%) 38. – ¹H-NMR.: 7,27 (s-artiges m, 5 arom. H); 3,54 (d × t, J(H–C(1), ¹³C(1))=153, J(H–C(1), H–C(2))=8, und m (Restsignal), 2 H–C(1)); 3,16 (d × t, J(H–C(2), ¹³C(1))=J(H–C(2), H–C(1))=7, 2 H–C(2)). – ¹³C-NMR.: 138,7 (C(1')); 128,4 (m, C(2'), C(3'), C(5'), C(6')); 126,7 (d, J=0,9, C(4')); 39,4 (d, J=35,1, und s (verstärktes Restsignal⁴), C(2)); 32,6 (¹³C(1)). – MS.: 187 (M⁺, 30), 185 (M⁺, 31), 106 (66), 105 (19), 104 (13), 92 (8), 91 (100), 79 (8), 78 (11), 77 (9), 51 (7). MS. der unmarkierten Verbindung: 186 (M⁺, 11), 184 (M⁺, 11), 106 (5), 105 (51), 104 (18), 103 (15), 92 (8), 91 (100), 79 (11), 78 (17), 77 (21), 65 (12), 63 (5), 51 (21).

7.3. 2-(1-[¹³C]-Phenäthyl)-1,3-[¹³C]-malonsäure-diäthylester (39). 500 mg 1,3-[¹³C]-Malonsäure-diäthylester in 20 ml abs. Benzol und 5 ml abs. DMF wurden unter N₂ bei 0° mit 180 mg 55proz. NaH/

Öl-Dispersion (*Fluka*) versetzt. Nach beendeter H₂-Entwicklung erfolgte langsame Zugabe von 540 mg **38**, danach wurde 4 Std. bei 70° gerührt und dann i.HV. die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, nacheinander mit Wasser, verd. HCl-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (90–110°/0,03 Torr): 412 mg (53%) **39**. - MS.: 267 (*M*⁺, 6), 222 (5), 177 (5), 176 (21), 175 (10), 163 (20), 162 (100), 161 (18), 147 (14), 146 (5), 136 (10), 135 (54), 134 (22), 133 (6), 118 (12), 117 (12), 116 (20), 107 (14), 106 (26), 105 (45), 104 (11), 97 (5), 92 (8), 91 (65), 90 (7), 89 (30), 88 (14), 87 (10), 83 (5), 79 (6), 78 (8), 77 (5), 71 (9), 69 (6), 65 (14), 58 (7), 57 (20), 56 (9), 55 (8), 51 (5), 45 (12), 44 (11), 43 (12), 42 (6), 41 (8), 39 (5), 32 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: 264 (*M*⁺, 6), 219 (5), 173 (24), 161 (9), 160 (100), 146 (5), 145 (14), 133 (57), 132 (14), 117 (10), 115 (24), 114 (12), 105 (21), 104 (42), 91 (29), 88 (26), 86 (16), 65 (9), 55 (14), 40 (10), 39 (25), 38 (12), 32 (24).

7.4. 1,3-¹³C]-4-Phenylbuttersäure (**40**). 410 mg **39** in 30 ml 0,2N KOH wurden 3 Std. unter Rückfluss gekocht, dann i.RV. eingedampft, die erkaltete Lösung mit 50proz. H₂SO₄-Lösung auf pH 1 gestellt, das Produkt mit Äther ausgezogen, die Ätherphase getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (120–145°/0,4 Torr): 196 mg (77%) **40**, farblose Kristalle vom Smp. 45–48°. - ¹H-NMR.: 7,18 (*s*-artiges *m*, 5 arom. H); 3,2–2,0 (*m*, 6 aliph. H). - ¹³C-NMR.: 180,0 (*d*, *J* = 1,5, ¹³C(1)); 141,0 (*C*(1')); 128,3 (*m*, *C*(2), *C*(3'), *C*(5') und *C*(6')); 125,9 (*d*, *J* = 0,4, *C*(4')); 35,0–33,8 (*m*, *C*(2), *C*(4)); 26,2 (*d*, *J* = 1,5, ¹³C(3)). - MS.: 166 (*M*⁺, 18), 148 (13), 106 (41), 105 (100), 104 (25), 97 (5), 92 (7), 91 (51), 78 (6), 72 (7), 69 (5), 65 (10), 61 (6), 57 (11), 55 (5), 44 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: s. 3.3.

7.5. 1,3-¹³C]-1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**41**). 146 mg **40** wurden nach 3.4 zu 102 mg (79%) **41** cyclisiert. - ¹H-NMR.: 8,2–7,9 (*m*, H–*C*(8)); 7,6–7,1 (*m*, 3 arom. H); 2,98 (*m*, 2 H–*C*(4)); *ca.* 2,62 (*qi*-artiges *m*, 2 H–*C*(2)); 2,1 (*d* × *qa*-artiges *m*, *J* ≈ 125, und *qa*-artiges *m* (Restsignal), 2 H–*C*(3)). - ¹³C-NMR.: 197,9 (*d*, *J* = 1,3, ¹³C(1)); 144,3 (*m*, *C*(4a)); 133,2 (*d*, *J* = 0,7, *C*(6)); *ca.* 132,4 (*d* × *d*, *J* ≈ 47, *J* ≈ 1,7, *C*(8a)); 128,6 (*d* × *d*, *J* = *J* = 3,4, *C*(5)); 126,9 (*d*, *J* = 1,4, *C*(8)); 126,4 (*d*, *J* = 3,8, *C*(7)); 39,1 (*d* × *d*, *J*(2,1) = 39,5, *J*(2,3) = 31,9, und 2 *d* (Restsignale), *J* = 39,5, *J* = 31,9, *C*(2)); 29,6 (*d* × *d*, *J* = 32,7, *J* = 2,8, und *d* (*J* = 2,5, verstärktes Restsignal)⁴), *C*(4)); 23,3 (*d*, *J* = 1,3, ¹³C(3)). - MS.: 149 (9), 148 (*M*⁺, 95), 147 (26), 133 (15), 120 (8), 119 (100), 118 (18), 117 (7), 116 (14), 105 (5), 91 (8), 90 (56), 89 (14), 86 (7), 84 (10), 63 (7), 59 (doppelt geladenes Fragment, 7), 51 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: s. 3.4.

7.6. 1,3-¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**36**). 100 mg **41** ergaben nach 3.5 61 mg (67%) **36** als farbloses Öl. - ¹H-NMR.: 7,2–6,9 (*s*-artiges *m*, 4 arom. H); 3,0–2,6 (*d* × *m*, *J*(H–¹³C(1), ¹³C(1)) ≈ 122, und *m* (Restsignal), 2 H–*C*(1), und *m*, 2 H–*C*(4)); 1,9–1,6 (*d* × *m*, *J*(H–¹³C(3), ¹³C(3)) ≈ 126, und *m* (Restsignal), 2 H–*C*(3), und *m*, 2 H–*C*(2)). - ¹³C-NMR.: 136,0 (*d* × *m*, *J* = 46,4, *C*(8a), und *m*, *C*(4a)); 128,9 (*m*, *C*(5), *C*(8)); 125,2 (*m*, *C*(6), *C*(7)); 29,4 (*d*, *J* = 2,0, und *s* (Restsignal), ¹³C(1), *C*(4)); 23,2 (*d*, *J* = 2,0, und *s* (Restsignal), ¹³C(3), *C*(2)). - MS.: 135 (6), 134 (*M*⁺, 72), 133 (27), 132 (6), 131 (9), 130 (13), 129 (8), 119 (13), 118 (12), 117 (13), 116 (8), 106 (13), 105 (100), 104 (19), 93 (6), 92 (37), 91 (31), 79 (8), 78 (11), 66 (12), 65 (17), 64 (5), 52 (6). MS. der unmarkierten Verbindung: s. 3.5.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Neukomm & M. Hesse, *Helv.* 60, 2431 (1977).
- [2] H.F. Grützmacher & M. Puschmann, *Chem. Ber.* 104, 2079 (1971) und darin zitierte Arbeiten.
- [3] A.G. Loudon, A. Maccoll & S.K. Wong, *J. chem. Soc. (B)* 1970, 1727.
- [4] K. Biemann, 'Mass spectrometry - organic chemical applications', McGraw - Hill, New York 1962, S.105; H.C. Hill, 'Introduction to mass spectrometry', Heyden & Son, London 1966, S. 60; G. Spitteller, «Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen», Verlag Chemie, Weinheim 1966, S.149; H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D.H. Williams, 'Mass spectrometry of organic compounds', Holden-Day, San Francisco 1967, S. 68.
- [5] M.I. Gorfinkel, N.S. Bugreeva & I.S. Isaev, *Isvest. Sibir. Akad. Nauk SSR* 7, 88 (1974).
- [6] R.T. Coutts, R.A. Locock & G.W.A. Slywka, *Org. Mass Spectr.* 3, 879 (1970).
- [7] D.M. Bailey & C.G. DeGrazia, *J. med. Chemistry* 16, 154 (1973).
- [8] M. Baldwin, A.G. Loudon, A. Maccoll, L.J. Haynes & K.L. Stuart, *J. chem. Soc. (C)* 1967, 154.
- [9] a) W.J. Richter, J.G. Liehr & A.L. Burlingame, *Org. Mass Spectr.* 6, 443 (1972); b) H. Budzikiewicz & U. Lenz, *Org. Mass Spectr.* 10, 987 (1975).
- [10] R. Stolze & H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectr.* 13, 25 (1978); Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz danken wir für die Überlassung des Manuskriptes.

- [11] *D. A. Lightner & F. S. Steinberg*, *Org. Mass Spectr.* 3, 1095 (1970).
[12] a) *J. H. Beynon, R. A. Saunders & A. E. Williams*, *Ind. chim. Belge*, 1964, 311; b) *S. Meyerson, I. Puskas & E. K. Fields*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4974 (1966).
[13] *P. A. Weibel*, Dissertation, Universität Zürich 1973.
[14] *L. E. Harris & E. J. Eisenbraun*, *J. org. Chemistry* 37, 336 (1972).
[15] *C. J. Cavallito & T. H. Haskell*, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 1166 (1944).
[16] *C. I. Brodrick & W. F. Short*, *J. chem. Soc.* 1949, 2587.
[17] *C. C. Price, R. G. Rogers, W. E. Bachmann & R. D. Morin*, *Org. Synth.* 22, 30 (1942).
[18] a) *E. Schenker*, «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV», Ed. W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 173; b) *J. M. Stewart*, *J. org. Chemistry* 26, 3360 (1961).
[19] *E. Grochowski & T. Boleslawska*, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sc. chim.* 20, 411 (1972).
[20] *J. H. Markgraf & S. J. Basta*, *Synth. Commun.* 2, 139 (1972).
[21] *R. L. Shriner & H. C. Struck*, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 560 (1943).
[22] *H. R. Snyder & F. X. Werber*, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 798 (1955).
[23] *D. G. Farnum & R. A. Mader*, *J. org. Chemistry* 42, 214 (1977).
[24] *P. M. G. Bavin*, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 30 (1973).
[25] *C. F. Lane*, *Synthesis* 1975, 135.
[26] *R. F. Borch & A. I. Hassid*, *J. org. Chemistry* 37, 1637 (1972).
[27] *D. G. Coe, S. R. Landauer & H. N. Rydon*, *J. chem. Soc.* 1954, 2281.

169. [1,2,3]Triazoloazine/(Diazomethyl)azine Valence Tautomers from 5-Azinyltetrazoles

by Curt Wentrup

Fachbereich Chemie der Universität Marburg¹⁾,
and Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne

(13.II.78)

Summary

[1,2,3]Triazoloazines are formed by thermolysis of 5-azinyltetrazoles in the gas-phase or in solution. Thus, 5-(2-pyridyl)tetrazole (**7**) and 5-(2-pyrazinyl)tetrazole (**11**) yield [1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyridine (**9**) and [1,2,3]triazolo[1,5-*a*]pyrazine (**13**), respectively, at $400^{\circ}/10^{-3}-10^{-5}$ Torr. 5-(2-Phenyl-4-quinazoliny)tetrazole (**15**) gives 5-phenyl[1,2,3]triazolo[1,5-*c*]quinazoline (**17**) in 75% yield by heating under reflux in mesitylene solution. 2-(Diazomethyl)pyridine (**8**), a valence tautomer of **9**, can be trapped by fumaronitrile, leading to 3-(2-pyridyl)-1,2-cyclopropanedicarbonitrile (**19**). The [1,2,3]triazoloazines undergo base catalysed H/D-exchange in D₂O solution.

Due to their highly interesting biological properties, the synthesis of compounds possessing purine-like ring systems has received much attention recently [1]. Although a large number of such structures has been prepared, relatively few [1,2,3]-triazolo[1,5-*a*]azines of the general formula **1** are known.

¹⁾ Present address to which correspondence should be sent: Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge.