

## Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Synthese von Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen\*<sup>1</sup>

## Summary

Acetoxy-tropylium-fluoroborate (4) may be prepared by addition of troponone to acetyl-fluoroborate at low temperatures. The tropylium salt (4) reacts easily with sodium-cyclopentadienide and methyl-lithium to give the acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienes (5a) and the acetoxy-methyl-cycloheptatrienes (5b) respectively.

Fulvene (3) lassen sich durch Umsetzung von Acetoxy-chlormethanen (1) mit Natrium-cyclopentadienid über die Acetoxymethylcyclopentadiene (2) darstellen<sup>1,2</sup>. Die Synthese ist den klassischen Verfahren bei 6-Alkylfulvenen überlegen, bei 6,6-Polymethylenfulvenen ebenbürtig, bei 6,6-Dialkylfulvenen unterlegen<sup>3</sup>. Infolge der schonenden Reaktionsbedingungen ist das Verfahren vor allem auch zur Synthese instabiler Verbindungen geeignet. – Durch Anwendung von Tropon als Ketonkomponente eröffnet sich prinzipiell eine attraktive Möglichkeit zur Gewinnung von Sesquifulvalen oder – bei Verwendung von Lithium-alkyl anstelle von Natrium-cyclopentadienid – zur Isolierung von Heptafulvenen.

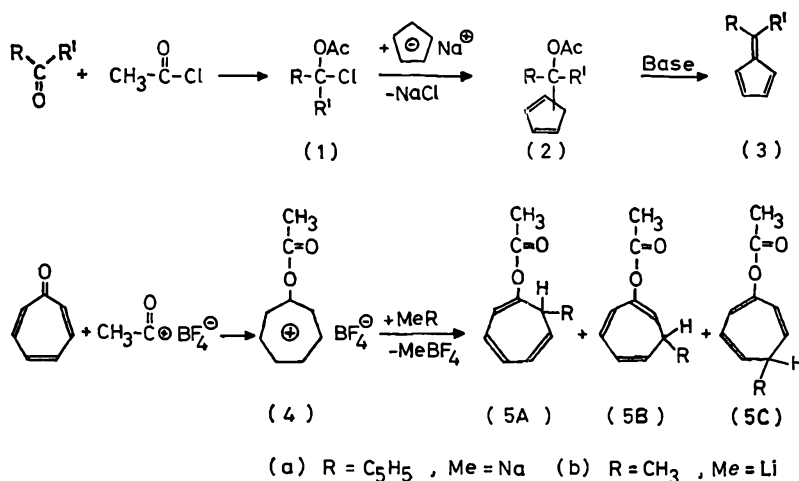
Vorversuche mit Tropon und Acetylchlorid zeigten, daß bei Katalyse mit Lewis-Säuren kein Acetoxy-tropylium-chlorid gewonnen werden kann. Bei allmählicher Vereinigung äquivalenter Lösungen von Acetyl-bromid und Tropon in Acetonitril bei 0° fällt eine gelbe kristalline Verbindung aus, deren Elementaranalyse mit der für ein 1:1-Addukt erwarteten Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub> übereinstimmt, doch entsprechen die inten-

siven Signale des NMR-Spektrums (Acetonitril-d<sub>3</sub>, –10°) einem 1:1-Verhältnis der Ausgangskomponenten.

Dagegen führt der Ersatz von Acetylhalogenid durch Acetylfluoroborat zum Erfolg: Bei allmählicher Zugabe einer Lösung von Tropon in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Suspension der

Tabelle 1. Daten der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (5)

	(5a)	(5b)
NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	6,8–5,0/mehrere M/8 H 3,6–2,7/mehrere M/3 H 2,15/S, 2,10/S, 1,97/S, 1,95/S, total 3 H	6,9–5,8/mehrere M } total 5,5–4,8/mehrere M } 5 H 2,7–1,7, darin 2,17/S, 2,14/S, 2,12/S, total 4 H 1,36/D (J = 7) 1,28/D (J = 7) 1,13/D (J = 7) } total 3 H
IR (CCl <sub>4</sub> ) ν <sub>C=O</sub> (cm <sup>-1</sup> )	1760 (s)	1760 (s)
UV (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) λ <sub>max</sub> ; ε	251; 6800 198; 23500	262; 3190 190; 16350
MS (M <sup>+</sup> , Haupt- fragmente)	214 (M <sup>+</sup> ), 173, 172, 171, 157, 155, 154, 153, 152, 128, 115, 107, 94, 91, 79, 78, 77, 66, 65, 63, 51, 43, 39	164 (M <sup>+</sup> ), 122, 121, 107, 104, 91, 79, 78, 77, 65, 51, 43, 39
Analyse		
Ber.	C 78,50 H 6,54%	C 73,16 H 7,32%
Gef.	C 78,73 H 6,72%	C 73,26 H 7,48%



\* Eingegangen am 17. September 1971.

<sup>1</sup> Fulvensynthesen 5. vorläufige Mitteilung; 4. Mitteilung: R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.

<sup>2</sup> H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M.

NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246; M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342.

<sup>3</sup> Vorversuche weisen darauf hin, daß beim Umsatz von Ketonen mit Acetylfluoroborat bei tiefer Temperatur, nachfolgender Reaktion mit Natrium-cyclopentadienid und Eliminierung mit Triäthylamin sehr gute Ausbeuten an 6,6-Dialkylfulvenen erzielt werden können.

äquivalenten Menge Acetylfluorborat<sup>4</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -70° erhält man mit 60% Ausbeute Acetoxy-tropylium-fluorborat (4) als farblosen Niederschlag (NMR-Spektrum in Acetonitril-d<sub>3</sub> bei -30°: 9,5 bis 8,8 ppm/M/6 H; 2,50 ppm/S/3 H), wobei die tiefe Lage der NMR-Signale der Siebenring-Protonen den ionischen Charakter der Verbindung anzeigt<sup>5</sup>.

Acetoxy-tropylium-fluorborat (4) setzt sich unter schonenden Bedingungen (-70°) mit Natrium-cyclo-

<sup>4</sup> F. SEEL, *Z. allg. anorg. Chem.* 250 (1943) 331; *ibid.* 252 (1944) 29.

<sup>5</sup> In den letzten zehn Jahren wurden einige heterosubstituierte Tropyliumsalze bekannt: T. NOZOE<sup>6</sup> und K. HAFNER<sup>7</sup> setzten Alkoxy-tropylium-fluorborat mit Malondinitril zu 8,8-Dicyanheptafulven um; B. FÖHLISCH beschreibt die Reaktion von Chlor-tropyliumsalzen mit Phenolen und Anthron<sup>8</sup> sowie mit Alkoholen, Mercaptanen und Aminen, LiAlH<sub>4</sub>, Grignard-Verbindungen und Natrium-methylat<sup>9</sup>.

<sup>6</sup> T. MUKAI, T. NOZOE, K. OSAKA und N. SHISHIDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34 (1961) 1384.

<sup>7</sup> K. HAFNER, H. W. RIEDEL und M. DANIELISZ, *Angew. Chem.* 75 (1963) 344.

<sup>8</sup> B. FÖHLISCH, P. BÜRGLE und D. KROCKENBERGER, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2717.

<sup>9</sup> B. FÖHLISCH und E. HAUC, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2324.

pentadienid bzw. Methyllithium um, wobei nach einfacher Aufarbeitung (Chromatographie, Kugelrohrdestillation) die Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatriene (5a) mit 80% Ausbeute bzw. die Acetoxy-methyl-cycloheptatriene (5b) mit 50% Ausbeute gewonnen werden können. Analytische und spektroskopische Daten (vgl. Tabelle 1) stehen mit den Strukturvorschlägen (5a) bzw. (5b) in Übereinstimmung; insbesondere stützen die NMR-Spektren das Vorliegen der tautomeren Formen (5A), (5B) und (5C).

Mit dem Studium der Reaktionen der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (5) sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER<sup>10</sup>, W. K. SCHENK und R. KYBURZ<sup>11</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>10</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

<sup>11</sup> CIBA-GEIGY Photochemie AG, Industriestraße 15, 1700 Fribourg.

## <sup>13</sup>C-Resonanz von Disacchariden mit Galactoserest\*

### Summary

The <sup>13</sup>C spectra of disaccharides with galactose residues are discussed. The assignments of the signals were achieved by comparison of the disaccharide spectra with those of the monomeric units and glycosides. The pulse FOURIER transform <sup>13</sup>C NMR spectroscopy allows the recording of the spectra of the sugar before mutarotation thus permitting unequivocal assignments of the signals due to the α and β anomer.

Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Monosacchariden ist Gegenstand mehrerer neuerer Arbeiten<sup>1-6</sup>. Hier sollen einige Möglichkeiten der <sup>13</sup>C-Signalzuordnung bei Galactose-Disacchariden unter Anwendung der Monosacchariddaten gezeigt werden.

<sup>1</sup>H-breitbandenkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vielatomiger Moleküle wurden unter Akkumulation konventioneller durch Frequenzabtastung (*frequency sweep*) erhaltener NMR-Spektren aufgenommen<sup>1, 2</sup>. Die damit verbundenen langen Aufnahmezeiten erlaubten bei redu-

zierenden Zuckern nur die Aufnahme mutarotierter Anomerengemische<sup>1, 2</sup>.

Wie am Beispiel der Galactose gezeigt werden kann, gestattet die empfindlichere und schnellere Puls-Fourier-Technik<sup>6</sup> die Messung von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vor Einstellung des Mutarotationsgleichgewichts. Nach zweitägiger Mutarotationszeit zeigt das Spektrum die Resonanzen beider Anomere (Abb. 1, 2). Da β-D-Galactose mit äquatorialer OH-Gruppe an C-1 stabiler ist als die α-Form, liegt das β-Anomere im Gleichgewicht bevorzugt vor<sup>7</sup>, wie die größere Intensität der β-Zuckersignale zeigt. Die Intensitätsbeziehungen bestätigen die in Abb. 1 und 2 getroffenen, früheren Mitteilungen<sup>1-3</sup> entsprechenden <sup>13</sup>C-Signalzuordnungen der Glucose- und Galactoseanomeren.

Abgesehen von den Resonanzen von -OCH<sub>3</sub> und C-1 sind die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von α-Methyl-D-galactopyranosid und nicht mutarotierter D-Galactose identisch, ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen des α-Anomeren vor der Mutarotation. Die Lage des -OCH<sub>3</sub>-Signals bei -56,30 ppm gegen TMS ist typisch für eine axiale Methoxygruppe<sup>4</sup>. Somit liegen Galactose und seine Methylglykoside in der C-1-Konformation vor<sup>4</sup>.

Abb. 1 zeigt die PFT\*-<sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren von mutarotierter Glucose, Lactose, Galactose und von β-Methyl-D-lactosid und α-Methyl-D-galactosid. Mit Hilfe

\* PFT = Puls-Fourier-Transform.

<sup>7</sup> S. J. ANGYAL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172; *Angew. Chem.* (internat. Ed.) 8 (1969) 157.

\* Eingegangen am 5. Oktober 1971.

<sup>1</sup> A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2596.

<sup>2</sup> D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1355.

<sup>3</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1147.

<sup>4</sup> W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG, *Chimia* 25 (1971) 168.

<sup>5</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER und G. JUNG, *Proceedings of the Second Conference on Applied Physical Chemistry, Veszprém*, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1971, Band I, S. 61.

<sup>6</sup> E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 659; *Angew. Chem.* (internat. Ed.) im Druck.

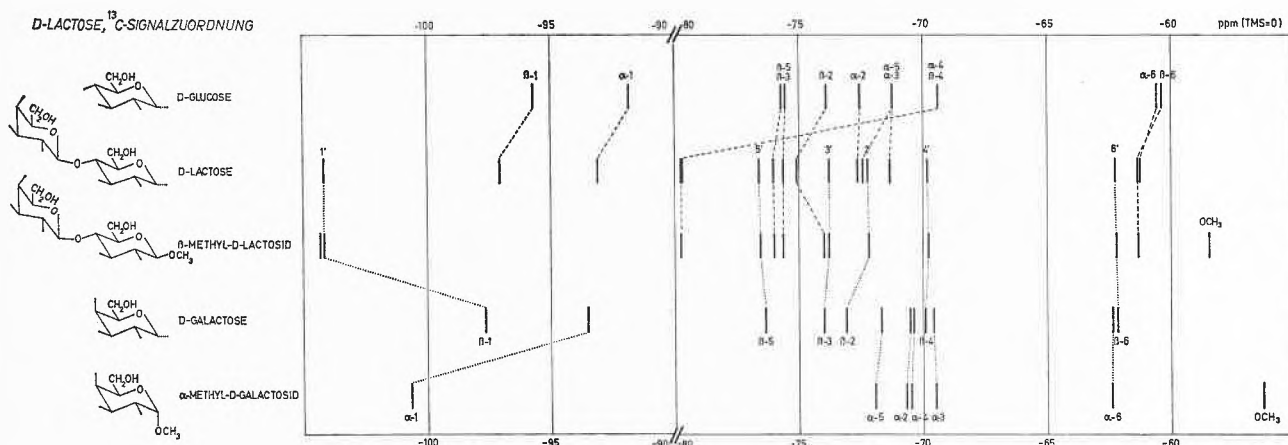


Abb. 1. Puls-Fourier-Transform-<sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren von *D*-Glucose, *D*-Lactose,  $\beta$ -Methyl-*D*-lactosid, *D*-Galactose und  $\alpha$ -Methyl-*D*-galactosid. <sup>13</sup>C-Signaluordnung von *D*-Lactose

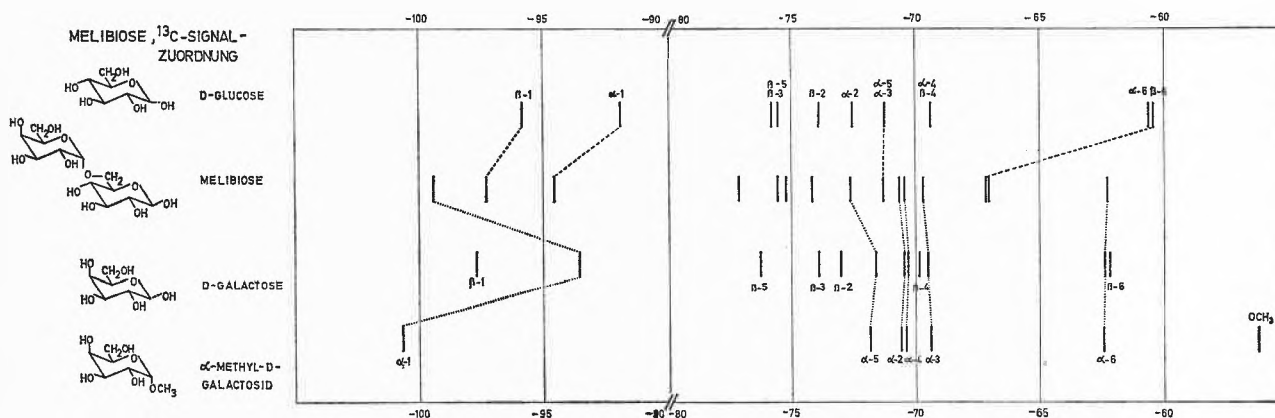


Abb. 2. Puls-Fourier-Transform-<sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren von *D*-Glucose, Melibiose, *D*-Galactose und  $\alpha$ -Methyl-*D*-galactosid. <sup>13</sup>C-Signaluordnung von Melibiose

der bei *D*-Glucose und *D*-Galactose getroffenen Zuordnungen können die Signale von *D*-Lactose entsprechend den Korrelationsdiagrammen identifiziert werden: Aus dem Vergleich der Signalintensitäten folgt, daß nach Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes erwartungsgemäß mehr  $\beta$ - als  $\alpha$ -Anomeres vorliegt. Die Signale bei tiefstem Feld werden durch die anomeren C-Atome (C-1, C-1'), die bei höchstem Feld durch die Resonanzen der sekundären C-6-Atome verursacht. Das eine axiale OH-Gruppe tragende  $\alpha$ -C-1 tritt bei höherem Feld in Resonanz als das entsprechende  $\beta$ -C-Atom (−97,05 ppm).

Die C-Atome des Galactoserestes zeigen im PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum besonders intensive Signale, da dieser Glykopyranosylrest nicht der Mutarotation unterliegt. Diese Intensitätsunterschiede der <sup>13</sup>C-Signale von *D*-Glucose (schwach) und *D*-Galactose (stark) in den PFT-NMR-Spektren erleichtern die Zuordnung von C-4' (−69,85), C-2' (−72,15), C-3' (−73,80) und C-5' (−76,60) der *D*-Lactose (Abb. 1) und *D*-Melibiose (Abb. 2), zumal die <sup>13</sup>C-Spektren zwischen −69 und −76 ppm mehrere Glucosesignale zeigen. Die Zuordnungen

der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosesignale von C-2, C-3 und C-5 erfolgen analog zu denen von *D*-Glucose selbst (von höherem nach tieferem Feld:  $\alpha$ -C-3,5,  $\alpha$ -C-2,  $\beta$ -C-2,  $\beta$ -C-3,5). Außer dem ppm-Wert für C-1 stimmen die Resonanzwerte von  $\beta$ -Methyl-*D*-lactosid mit denen der Lactose genau überein. Die Lage von −OCH<sub>3</sub> (−58,50 ppm) des Lactosids ist typisch für äquatoriale Orientierungen<sup>4</sup>.

Das <sup>13</sup>C-Spektrum der Melibiose (Abb. 2) zeigt wieder drei Signalbereiche: Bei höchstem Feld die Resonanz von C-6', bei tiefstem Feld die Resonanzen von C-1 und im Bereich von −69 bis −77 ppm die Signale von C-2, C-3, C-4 und C-5. Die Galactosesignale sind auch im Spektrum der Melibiose wieder an ihrer größeren Intensität zu erkennen. Die Resonanzen der C-Atome 2, 3 und 5 des  $\alpha$ -*D*-Glucoserestes liegen im Bereich von −71,30 bis −74,20 ppm, die des  $\beta$ -Glucoserestes zwischen −75,25 und −77,15 ppm. In Melibiose erfährt C-6 der Glucose durch seine Verknüpfung mit dem Galactoserest eine Tieffeldverschiebung um etwa 7 ppm.

Abb. 1 und 2 illustrieren die Möglichkeiten der <sup>13</sup>C-Resonanz zur Strukturbestimmung von Disacchariden

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Disacchariden und deren Monosaccharidkomponenten in  $\text{D}_2\text{O}$  (ppm-Werte negativ gegen TMS ext. = 0 ppm)

Lactose	$\beta$ -Methylactosid	Melibiose	Glucose	Galactose	$\alpha$ -Methyl-Galactosid	
	— 58,50				— 56,30	O—CH <sub>3</sub>
— 61,30		— 67,05 — 67,15	— 60,60	— 62,40	— 62,45	$\alpha$ -C-6
— 61,40	— 61,35	— 67,05 — 67,15	— 60,40	— 62,20		$\beta$ -C-6
— 62,30	— 62,25	— 62,30				C'-6
— 69,85	— 69,80	— 70,40 — 70,65				C'-4
— 71,35		— 71,30 — 72,65 — 74,20	— 71,25	— 69,60	— 69,50	$\alpha$ -C-3
— 72,45 — 72,25	— 72,20	— 70,45 — 70,65				C'-2
— 71,35		— 71,30 — 72,65 — 74,20	— 71,25	— 71,70	— 71,95	$\alpha$ -C-5
— 72,45 — 72,65		— 71,30 — 72,65 — 74,20	— 72,55	— 70,40 — 70,55	— 70,50 — 70,70	$\alpha$ -C-2
— 73,80	— 73,80	— 69,70				C'-3
— 75,10	— 74,00	— 75,25 — 75,60 — 77,14	— 73,90	— 73,10		$\beta$ -C-2
— 75,65 — 76,05	— 75,65 — 76,00	— 75,25 — 75,60	— 75,55	— 74,00		$\beta$ -C-3
— 75,65 — 76,05	— 75,65 — 76,00	— 75,25 — 77,14	— 75,55 — 75,70	— 76,35		$\beta$ -C-5
— 76,60	— 76,55					C'-5
— 79,70	— 79,75	— 70,45 — 70,65	— 69,40	— 69,95		$\beta$ -C-4
— 79,75		— 70,45 — 70,65	— 69,40	— 70,40 — 70,55	— 70,50 — 70,70	$\alpha$ -C-4
— 93,10		— 94,50	— 91,85	— 93,50	— 100,65	$\alpha$ -C-1
— 97,05	— 104,15 — 104,30	— 97,25	— 95,70	— 97,65		$\beta$ -C-1
— 104,15	— 104,15 — 104,30	— 99,40				C'-1

aus den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Monosacchariden. So zeigt Diagramm 1, daß Lactose 4-( $\beta$ -D-Galactopyranosyl)-D-Glucopyranose ist: Man verfolge die Verschiebungen von  $\beta$ -C-6,5,4,3 der Galactose (gepunktet) sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-4 der Glucose (gestrichelt). Obwohl das  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Melibiose zunächst keine eindeutigen Signalzuordnungen für C-2, 3 und 5 erlaubt, zeigt Abb. 2 doch sehr deutlich, daß Melibiose im Gegensatz zur Lactose einen  $\alpha$ -Galacto-

pyranosylrest enthält, der mit C-6 eines Glucopyranose-restes verknüpft ist: Man verfolge die Verschiebungen von  $\alpha$ -C-6, 5, 4, 3 und 2 von  $\alpha$ -Methyl-D-galactopyranosid (gepunktet) sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-6 der Glucose (gestrichelt).

EBERHARD BREITMAIER, GÜNTHER JUNG und  
WOLFGANG VOELTER

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen,  
Wilhelmstraße 33 (BRD)

## N-heterozyklische Modifikation des 2-Menthen-Systems\*

### Summary

The condensation of 2-hydroxymethylene-3-menthone with hydrazines yields 4,5,6,7-tetrahydroindazoles. 5,6,7,8-Tetrahydroisoquinolines and 5,6,7,8-tetrahydroquinazolines are obtained by reacting 2-aminomethylene-3-menthone with 1,3-dicarbonyl compounds and formamide or guanidine, respectively. The heterocycles are mostly isolated as mixtures of stereoisomers and characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -chemical shifts of the C-H groups in the heterocyclic rings.

Die Ammonolyse von  $\beta$ -Alkoxy- und  $\beta$ -Hydroxyvinylaldehyden und -ketonen führt zu den entsprechenden N,N-unsubstituierten  $\beta$ -Aminovinylcarbonylverbindungen<sup>1,2</sup>. Deren Cyclokondensation mit  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-aciden Carbonylverbindungen sowie Formamid hat sich neuerdings zur Synthese von Pyridinen<sup>3-5</sup> und Pyrimidinen<sup>6</sup> bewährt. Dieses Konzept läßt sich zur Darstellung interessanter N-heterozyklischer Abkömmlinge des 2-Menthens aus Menthon (1) anwenden. So führt die Umsetzung des 2-Hydroxymethylenmenthons (2)<sup>7</sup> mit

Hydrazinen zu Pyrazolen (4). Das durch Ammonolyse des 2-Hydroxymethylenmenthons (2) entstehende 2-Aminomethylenmenthon (3) zyklisch kondensiert mit 1,3-Dicarbonylverbindungen wie Acetessigsäureäthylester und Acetylaceton zu 8-Methyl-5-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydroisochinolinen (5), mit Formamid bzw. Guanidin zu 5-Methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolinen (6).

Die dargestellten, großenteils neuen Verbindungen (4 bis 6) wurden durch C, H, N-Analyse, Siede- bzw. Schmelzpunkte, Pikratbildung, anhand der M<sup>+</sup>-Peaks ihrer Massenspektren sowie mit Hilfe ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 1). Besonders leicht lassen sich die C-H-Gruppen der N-heterozyklischen Ringe von (4 bis 6) in den NMR-Spektren erkennen (Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ -Signale der C-H-Gruppen erscheinen als Singulets zwischen  $\delta = -7,0$  und  $-9,1$  ppm ( $\tau_{\text{MS}} = 0$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der entsprechen-

Tabelle 1

Reaktanten	Produkt	Ausbeute %	Sdp. °C (Torr)	Schmp. °C	Pikrat Schmp. °C	M <sup>+</sup> -Peak im Massenspektrum	NMR-Spektren $^1\text{H}$ $\delta$ (ppm, $\tau_{\text{MS}} = 0$ )	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm, $\tau_{\text{MS}} = 0$ )
2-Hydroxymethylenmenthon-3 Hydrazinhydrat	4-Methyl-7-isopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol (4a), R = H <sup>10</sup>	88,5	100–101 (0,09)	–	150–151	178 (12,8%)	H-3 – 7,35	C-3 – 130,85 – 131,85
2-Hydroxymethylenmenthon-3 Methylhydrazin	2,4-Dimethyl-7-isopropyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol (4b), R = CH <sub>3</sub>	89	66–67 (0,15)	–	171–172	192 (13,8%)	H-3 – 7,05 – 7,25	C-3 – 125,90 – 135,40
2-Aminomethylenmenthon-3 Acetessigsäureäthylester	3,8-Dimethyl-5-isopropyl-4-carbäthoxy-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin (5a), R = CH <sub>3</sub> , R' = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,5	126–127 (0,37)	–	113–114	275 (13,5%)	H-1 – 7,95 – 8,05	C-1 – 136,60 – 138,30
2-Aminomethylenmenthon-3 Acetylaceton	3,8-Dimethyl-5-isopropyl-4-acetyl-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin (5b), R = CH <sub>3</sub> , R' = COCH <sub>3</sub>	69	95–96 (0,02)	–	155–156	245 (14,0%)	H-1 – 7,70 – 7,85	C-1 – 135,50 – 137,35
2-Aminomethylenmenthon-3 Formamid	5-Methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin (6a)	79	91–92 (1,0)	–	129–130 (Z.)	190 (11,0%)	H-4 – 8,50 – 8,60 H-2 – 9,00 – 9,00	C-4 – 155,25 – 156,90 C-2 – 167,35 – 167,35
2-Aminomethylenmenthon-3 Guanidin	2-Amino-5-methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin (6b) <sup>9</sup>	20	–	159–161	172–173 (Z.)	205 (7,0%)	H-4 – 8,05	C-4 – 157,85

\* Eingegangen am 14. Oktober 1971. Aus der Diplomarbeit von K.-H. SPOHN, Tübingen 1971.

<sup>1</sup> E. BREITMAIER und S. GASSENMANN, *Chem. Ber.* 104 (1971) 665.

<sup>2</sup> U. BASU und B. BANERJEE, *Liebigs Ann. Chem.* 516 (1935) 243.

<sup>3</sup> E. BREITMAIER und E. BAYER, *Angew. Chem.* 81 (1969) 785.

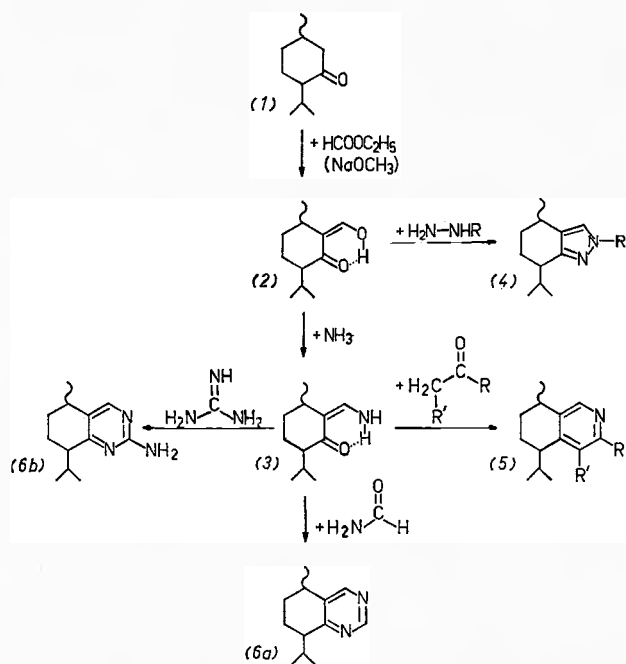
<sup>4</sup> E. BREITMAIER, S. GASSENMANN und E. BAYER, *Tetrahedron* 26 (1970) 5907.

<sup>5</sup> E. BREITMAIER und E. BAYER, *Tetrahedron Letters* 38 (1970) 3291.

<sup>6</sup> E. BREITMAIER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 287.

<sup>7</sup> V. PRELOG, L. RUZICKA und O. METZLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1883; C. AINSWORTH, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* (1963) 536.

## Reaktionsschema



den C-Atome liegen zwischen  $\delta = -125,9$  und  $-167,35$  ppm ( $\text{TMS} = 0$ ). Sie lassen sich wegen der  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung in den «off-resonance»-teilentkoppelten PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>8</sup> als Dubletts identifizieren. Die Signalanzahl der  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelten PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigt auch, daß bis auf das kristalline 2-Amino-5-methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin (6b) die Heterozyklen (4 bis 6a) als destillativ schwer trennbare Stereoisomergemische anfallen.

Erwähnenswert ist schließlich die Änderung des Geruches bei Variation des N-Heterozyklus: die Tetrahydroisochinoline (5) riechen chinolinartig, die Pyrazole (4) herb-modrig wie Kartoffelkraut, die Tetrahydrochinazoline (6) dagegen mentholähnlich erfrischend.

KARL-HEINZ SPOHN und EBERHARD BREITMAIER\*  
Chemisches Institut der Universität Tübingen (BRD)

\* Adresse: cand.-chem. KARL-HEINZ SPOHN und Univ.-Doz. Dr. EBERHARD BREITMAIER, Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen (BRD), Wilhelmstraße 33.

<sup>8</sup> E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 659.

<sup>9</sup> E. BENARY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 63 (1930) 2601.

<sup>10</sup> O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* 329 (1903) 109.