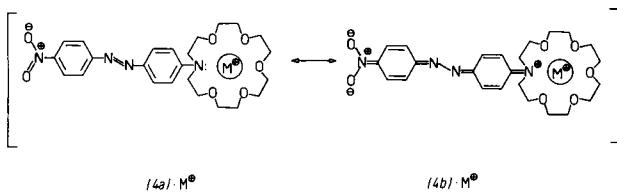


beeinflußt werden, da dessen zur Mesomerie beitragendes ein-
sames Elektronenpaar durch die positive Ladung des Gastions
je nach dessen Art mehr oder weniger beansprucht wird^[31]:



Wie die UV-Spektren der *p*-Nitrophenyl-Azofarbstoffe (3)–(5) zeigen, ergeben sich in der Tat je nach Kation starke und differenzierte Unterschiede im Vergleich zum nur wenig ionenaktiven „Mutterfarbstoff“ (21) mit Dimethylaminogruppe (Tabelle 2).

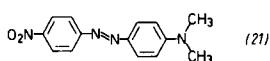


Tabelle 2. Differenz ($\Delta\lambda$) zwischen der intensivsten Absorptionsbande der Kronenether-Farbstoffe (3)–(5) und der Vergleichssubstanz (21) vor und nach Salzzusatz (in Acetonitril); Konzentrationen Ligand:Salz $\leq 1:10$. –: hypsochrome Verschiebung, +: bathochrome Verschiebung.

zugefügtes Salz	Differenz ($\Delta\lambda$) [nm]				(21)
	(3)	(4)	(5)		
LiClO ₄	- 10	- 4	- 7		+ 1
LiI	- 9.5	- 3.5	- 7.5		
NaClO ₄	- 8.5	- 10	- 5.5		
NaSCN			- 4.5		
NaI	- 8.5	- 7	- 5	0	
KI	0	- 20	- 5.5	+ 1	
KSCN	- 1.5		- 5		
RbI	0	- 6.5	- 7		
CsI	0	- 4.5	- 11		
MgI ₂	- 1.5	- 13	- 3	[4]	
Ca(SCN) ₂	- 7.5	- 26	- 13	+ 1	
BaI ₂	[a]	- 120			
Ba(SCN) ₂	[a]	- 117.5	- 7	+ 1	
CuCl ₂	- 19		- 2		
(CH ₃) ₃ CNH ₃ SCN		- 2			
NH ₄ SCN		- 8			
ZnCl ₂	+ 0.5				

[a] -2 bis -10; stark von der Salzkonzentration abhängig.

Bei Variation der Ringweite tritt die erwartete selektive Komplexierung mit den zugesetzten Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen ein, die zu stark unterschiedlichen Verschiebungen oder Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden führt. Das zum Kronenetherhohlraum räumlich passende Alkalimetall-Ion verursacht jeweils die stärkste Hypsochromie: Li^+/Na^+ für (3), K^+ für (4), Cs^+ für (5). Wie aus Tabelle 2 weiter hervorgeht, ist die Änderung der Absorptionsbanden für den [18]Krone-Farbstoff (4) und Ba^{2+} -Ionen am stärksten ($\Delta\lambda \approx 120 \text{ nm}$). Für die kleineren und größeren Kronenetheramine (3) und (5) erhält man beträchtlich geringere Absorptionsänderungen; für den „Mutterfarbstoff“ (21) selbst findet man weder nennenswerte Wellenlängenverschiebungen bei Ionenzusatz (z. B. $\Delta\lambda = +1 \text{ nm}$ für Ba^{2+}) noch eine Ionenselektivität der Lichtabsorption.

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die Anionen nur einen geringen Einfluß auf die Absorption haben.

Das Auftreten der Bande bei 357 nm bei Zugabe von Ba^{2+} -Salzen zu (4) könnte darauf zurückzuführen sein, daß dieses Kation wegen des zum Kronenetherhohlraum passenden Volumens und der hohen Ladungsdichte das „freie“ Elektro-

nenpaar am Aminstickstoff so stark beansprucht [vgl. $(4a) \cdot M^+ \leftrightarrow (4b) \cdot M^+$], daß als Chromophor fast nur das nitrosesubstituierte Azobenzol wirkt ($\lambda_{\max} = 332 \text{ nm}^{[3]}$).

Die Fähigkeit der Kronenether-Farbstoffe zur Bildung stabiler Komplexe wurde zusätzlich dadurch dokumentiert, daß eine Anzahl kristalliner Alkalimetallsalz-Komplexe isoliert wurde (Tabelle 1).

Da in vielen anderen Farbstoffsystmen Kronenether- (oder Cryptand-^[5]) Strukturelemente eingebaut werden können, lassen sich eine Vielzahl neuartiger quantitativer Daten über die selektive Beeinflussung von Chromophor-haltigen Wirtsmolekülen durch Gastteilchen in verschiedenen Medien gewinnen.

Eingegangen am 13. März 1978 [Z 963]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 66769-43-5 / (2): 66769-42-4 / (3): 66750-14-9 / (3): NaSCN: 66758-65-4 / Tabelle 2, Komplexe mit (3) (von oben nach unten): 66758-50-7 / 66758-48-3 / 66758-47-2 / 66758-45-0 / 66758-44-9 / 66758-64-3 / 66758-62-1 / 66758-61-0 / 66770-06-7 / 66758-60-9 / 66758-58-5 / 66758-57-4 / 66758-55-2 / 66758-54-1 / (4): 66750-29-6 / Tabelle 2, Komplexe mit (4) (von oben nach unten): 66750-21-8 / 66750-19-4 / 66750-18-3 / 66750-16-1 / 66750-15-0 / 66750-32-1 / 66750-31-0 / 66750-30-9 / 66769-28-6 / 66750-28-5 / 66769-26-4 / 66922-21-2 / 66922-20-1 / (5): 66750-27-4 / Tabelle 2, Komplexe mit (5) (von oben nach unten): 66750-26-3 / 66750-24-1 / 66750-23-0 / 66769-39-9 / 66769-41-3 / 66750-06-9 / 66769-38-8 / 66750-04-7 / 66750-03-6 / 66750-02-5 / 66769-36-6 / 66769-34-4 / 66750-01-4 / (6): 66750-13-8 / (7): 66750-12-7 / (8): 66750-11-6 / (9): 66750-10-5 / (9): NaClO₄: 66750-00-3 / (10): 66750-09-2 / (10): KSCN: 66769-32-2 / (11): 66750-08-1 / (12): 66750-07-0 / (12): NaSCN: 66769-30-0 / (13): 66750-05-8 / (14): 66749-96-0 / (15): 66769-99-1 / (16a): 66749-95-9 / (16b): 66749-94-8 / (17a): 66749-93-7 / (17b): 66769-40-2 / (18a): 66749-92-6 / (18b): 66749-91-5 / (19a): 66749-90-4 / (19b): 66749-98-2 / (20a): 66749-97-1 / (20b): 66769-24-2 / (21): 2491-74-9.

- [1] Übersicht: *F. Vögtle, E. Weber, Kontakte (Merck)* 1977, (1), 11; 1977 (2), 16; 1977, (3), 34.
 - [2] Übersichten: *W. Burgermeister, R. Winkler-Oswatitsch, Top. Curr. Chem.* 69, 91 (1977); *Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. M. Shkrob: Membrane-active Complexones*. Elsevier, Amsterdam 1974; *C. J. Duncan: Calcium in Biological Systems*. Cambridge University Press 1976.
 - [3] *J. Griffiths: Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press, London 1976.
 - [4] Eine Ausnahme bildet MgI_2 , das eine hypsochrome Verschiebung induziert.
 - [5] Cryptandsysteme lassen außer der Verschiebung der Komplexgleichgewichte in Richtung des Komplexes eine noch stärkere Kationenselektivität erwarten.

Überbrückte Aza[10]annulene – 10π-Analoga des Pyridins^[**]

Von *Maria Schäfer-Ridder, Arwed Wagner, Michael Schwamborn, Helmut Schreiner, Eveline Devrout* und *Emanuel Vogel* [**]

Die potentiell aromatischen Monoaza[4n+2]annulene – die Homologen des Pyridins – sind bis heute nahezu unbekannt¹⁻³¹. Angesichts der geringen Chancen, einfache

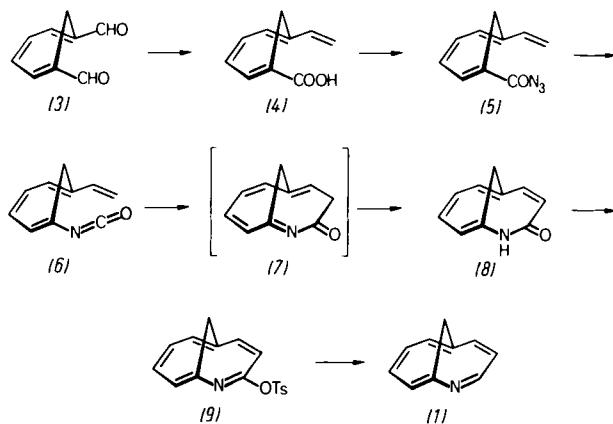
[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Schäfer-Ridder, Dipl.-Chem. A. Wagner,
 Dipl.-Chem. M. Schwamborn, Dipl.-Chem. H. Schreiner, Dipl.-Chem.
 E. Devrout
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Aza[10]- und Aza[14]annulene gewinnen zu können, befaßten wir uns von vornherein mit der Synthese der beiden vom 1,6-Methano[10]annulen abgeleiteten überbrückten Aza[10]annulene 2,7-Methano- (1) und 3,8-Methanoaza-[10]annulen (2). Nachdem frühere Versuche zur Darstellung dieser neuartigen Heterocyclen nicht zum Ziele geführt hatten^[4], fanden wir jetzt Wege zu (1) und zu einem Derivat von (2).



Ausgehend von Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (3)^[5] erhalten wir durch Umsetzung mit Methylen(triphenyl)phosphoran [aus MePh_3PBr und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$] im Molverhältnis 1:1.25 in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 4 h) und chromatographische Aufarbeitung an Silicagel (Dichlormethan/Hexan 1:1) 6-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-carbaldehyd (40%), der wegen seiner Sauerstoffsensitivität sofort mit wäßrig-alkalischem Silberoxid zur entsprechenden Säure (4) oxidiert wurde [$\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ (aus Hexan); Ausb. 82%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.87$ (s, 2H, H-7), 5.27 (d, 1H), 5.87 (d, 1H), 6.48 (m, 1H) (ABX-System der Vinylprotonen), 6.2–7.0 (m, 3H, H-3, 4, 5), 7.43 (d, 1H, H-2), 11.0 (br. s, 1H, COOH); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 238\text{ nm}$ ($\epsilon = 33000$), 292 (2650), 343 (5000)]. Das aus dem Säurechlorid von (4) mit Natriumazid in wäßrigem Aceton entstehende Säureazid (5) reagierte beim Erhitzen in Toluol (110°C , 30 min) weiter zu 6-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrienyl-1-isocyanat (6), einer unter diesen Bedingungen isolierbaren, zur Polymerisation neigenden Verbindung ($K_p = 30^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$).



Die Vorstellung, daß das Isocyanat (6) thermisch durch einen 10π -elektrocyclischen Prozeß^[6] – oder durch Aufeinanderfolge einer Cycloheptatrien-Norcaradien- und einer Cope-Umlagerung^[7] – zum Azaenon (7) isomerisieren und (7) durch Prototropicie leicht in das thermodynamisch stabilere Lactam (8) (2-Azabicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-3-on) übergehen könnte, wurde im Experiment bestätigt: Erhitzt man (6) oder vorteilhafter das Säureazid (5) 12 h in Toluol, so bildet sich als Hauptprodukt (8) [gelbe Nadeln, $F_p = 143\text{--}144^\circ\text{C}$ (aus Essigester); Ausb. 35 % bezogen auf (4); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.17$ und 1.85 (AX-System, $J = 9.6\text{ Hz}$, 2H, H-11), 6.17 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$, 1H, H-4), 6.5–7.4 (m, 4H, H-7,8,9,10), 7.54 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$, 1H, H-5), 11.7 (br. s, 1H, NH); UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 223\text{ nm}$ ($\epsilon = 12\,700$), 270 (28800), 302 (4700), 373 (3500); IR (CHCl_3): 3380, 1620 cm^{-1}].

In Analogie zu α -Pyridon erfährt (8) bei der Reaktion mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan

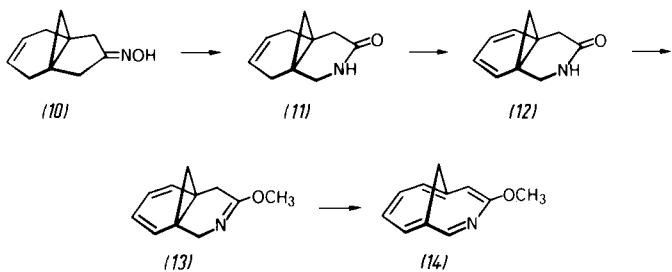
(Raumtemperatur, 4 h) oder bei der seines Silbersalzes mit Methyliodid praktisch ausschließlich *O*-Alkylierung zum 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulen [hellgelbe Flüssigkeit, $K_p = 60\text{--}61\text{ }^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$; Ausb. 54 bzw. 55%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ und 0.4 (AB-System, $J = 9.0\text{ Hz}$, 2H, H-11), 4.0 (s, 3H, OCH_3), 6.06 (d, $J = 10.2\text{ Hz}$, 1H, H-9), $6.7\text{--}7.3$ (m, 4H, H-3,4,5,6), 7.47 (d, $J = 10.2\text{ Hz}$, 1H, H-8); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 236\text{ nm}$ ($\varepsilon = 21\,500$), 264 (26000), 294 (sh, 5300), 372 (4700)], während mit Diazomethan ein Gemisch ähnlicher Anteile von *O*- und *N*-Methylierungsprodukt erhalten wird.

Die Umwandlung von (8) in (1) wurde über das *O*-Tosylderivat (9) [aus dem Kaliumsalz von (8) und *p*-Toluolsulfonylchlorid in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 1 h), hellgelbe Nadeln, $F_p = 82-83^\circ\text{C}$ (aus Methanol); Ausb. 78 %] angestrebt. (9) ergab bei der Reduktion mit zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran (30 min) ein unbeständiges Produkt, in dem nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ein Gemisch von Dihydroverbindungen von (1) vorlag. In Einklang damit trat bei der Behandlung des im Reaktionsgemisch belassenen Reduktionsprodukts mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) (Raumtemperatur, 10 min) Dehydrierung ein, wobei eine durch chromatographische Filtration an Aluminiumoxid und anschließende Destillation rein isolierbare Stickstoffbase entstand (Ausb. 36-40 %). Diese stabile Verbindung, eine chinolinähnlich riechende gelbe Flüssigkeit vom $K_p = 63^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, ist – wie die Spektren bestätigen – das gesuchte 2,7-Methanoaza[10]annulen (1).

Das überzeugendste Argument für die Struktur von (1) und zugleich für seinen aromatischen Charakter liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [90 MHz (CCl_4): $\delta = -0.4$ und 0.65 (AX-System, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-11b und H-11a^[8]), 6.5 (dd, $J = 9.0$ und 6.3 Hz, 1H, H-9), 6.6 – 7.2 (m, 3H, H-4,5,6), 7.38 (zwei sich überlagernde Doublets, 2H, H-3,8), 8.23 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, H-10)], denn es vereint in sich Merkmale der Spektren von α -substituierten 1,6-Methano[10]annulen und von Pyridin sowie Chinolin. Die besonders auffällige Parallele zu den Spektren der 1,6-Methano[10]annulene kommt nicht nur in der Lage der Resonanzen von Annulen- und Brücken-Protonen bei tiefem bzw. hohem Feld zum Ausdruck, sondern auch in den Kopplungskonstanten der Brücken-Protonen [$J_{\text{H-11a}, \text{H-11b}} = 8.4$, $J_{^1\text{C-11}, \text{H-11}} = 145$ Hz (142 Hz bei 1,6-Methano[10]-annulen)]. Weitgehende Übereinstimmung findet man auch im Absorptionsmuster der Annulen-Protonen von (1) und der Chinolin-Protonen; entsprechend den Verhältnissen beim Paar 1,6-Methano[10]annulen/Naphthalin erscheinen jedoch die Signale der Annulen-Protonen bei höherem Feld. – Daß (1) als heteroaromatisches System aufzufassen ist, wird ebenso aus der Ähnlichkeit seines UV-Spektrums [(Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ($\epsilon = 28\,300$), 258 (11800), 297 (sh, 2650), 364 (2200)] mit dem des 1,6-Methano[10]annulens deutlich; qualitative Unterschiede wie die erhöhte Extinktion der langwelligen L_b-Bande im Azaannulen-Spektrum entsprechen denen, die zwischen dem Naphthalin- und Chinolin-Spektrum beobachtet werden.

Das Aza[10]annulen (1) weist einen pK_a -Wert von 3.20 (20°C) auf und ist somit schwächer basisch als Pyridin oder Chinolin ($pK_a = 5.23$ bzw. 4.94)^[9]; mit trockenem Chlorwasserstoff in Ether bildet (1) dennoch ein stabiles Hydrochlorid.

Parallel zur Synthese von (1) wurde ausgehend von Tricyclo[4.3.1.0]dec-3-en-8-on-oxim (10)^[4] versucht, das isomere 3,8-Methanoaza[10]annulen (2) herzustellen. Beckmann-Umlagerung von (10) mit Phosphorpentachlorid in Ether (0°C, 5 h) führte zum Lactam (11) [Fp = 93–94°C; Ausb. 48 %], das sich durch Addition von Brom in Dichlormethan (–78°C) und Dehydrohalogenierung des hierbei gebildeten Dibromids (nicht isoliert) mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 15 h) in das als Norcaradien-Valenztautomer vorliegende Lactam (12) umwandeln



Anmerkung bei der Korrektur (20. 10. 78): Wie wir inzwischen erfuhren, wurde 10-Methoxy-3,8-methanoaza[10]annulen (14) auch im Arbeitskreis von G. K. Helmkamp (University of California, Riverside) synthetisiert [W. J. Lipa, Diss. Abstr. Int. B 38 (9), 4243 (1978)].

ließ [Fp=128–129°C; Ausb. 30%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.18$ und 1.71 (AX-System, $J=4.2\text{ Hz}$, 2H, H-11), 2.71 (q, $J=17\text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.44 (d, $J=13\text{ Hz}$, 1H, ein H-2), 3.69 (dd, $J=13$ und 5 Hz, 1H, ein H-2), 5.8 (m, 4H, H-7,8,9,10), 6.9 (br. s, 1H, NH)].

(12) reagierte mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan (Raumtemperatur, 4 h) unter Bildung des ebenfalls als Norcaradien-Valenztautomer existierenden Iminoethers (13) [$\text{Kp}=64\text{--}66\text{ }^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$; Ausb. 50%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.25$ und 1.44 (AX-System, $J=4.2\text{ Hz}$, 2H, H-11), 2.52 (q, $J=17\text{ Hz}$, 2H, H-5), 3.53 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (q, $J=16\text{ Hz}$, 2H, H-2), 5.92 (m, 4H, H-7,8,9,10)]. Zur Dehydrierung setzten wir (13) mit DDQ in Dioxan (Raumtemperatur, 1 min) um und erhielten so ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Silicagel (Ether/Pentan 1:3) 10-Methoxy-3,8-methanoaza[10]annulen (14) als beständige gelbe Flüssigkeit vom $\text{Kp}=62\text{--}63\text{ }^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ (Ausb. 4–8%) abtrennen ließ [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -0.14$ und 0.37 (AX-System, $J=9.5\text{ Hz}$, 2H, H-11), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.90 (s, 1H, H-9), 6.66 und 7.28 (Multipletts, 4H, H-4,5,6,7), 7.46 (s, 1H, H-2)].

Das NMR-Spektrum dieses 3,8-Methanoaza[10]annulen-Derivats, das dem des isomeren 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulens entspricht, macht deutlich, daß man es auch hier mit einem heteroaromatischen System zu tun hat^[10].

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 68a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64183-86-4 / (2): 64183-85-3 / (3): 28172-94-3 / (4): 68050-77-1 / (5): 68050-78-2 / (6): 68050-79-3 / (7): 68050-80-6 / (8): 68050-81-7 / (8), Silbersalz: 68050-82-8 / (8), Kaliumsalz: 68050-83-9 / (9): 68050-84-0 / (10): 68050-85-1 / (11): 68050-86-2 / (12): 67338-10-7 / (13): 68050-87-3 / (14): 66910-93-8 / 6-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-carbaldehyd: 68050-88-4 / 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulen: 68050-89-5.

[1] Über die Synthese von 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulen durch O -Methylierung des Lactams (8) berichtete E. Vogel erstmals auf dem 3rd International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 3), San Francisco, August 1977.

[2] Ein aromatisches überbrücktes Monoaza[14]annulen, das *trans*-1,3,10b,10c-Tetramethyl-10b,10c-dihydro-2-azapyren, beschrieben V. Boekelheide und W. Pepperdine, J. Am. Chem. Soc. 92, 3684 (1970).

[3] Zur Synthese von AzA[4n+1]annulenen, die als Homologe des Pyrrols aufzufinden sind, vgl. A. G. Anastassiou, Pure Appl. Chem. 44, 691 (1975); G. Schröder, ibid. 44, 925 (1975).

[4] E. deCleur, Diplomarbeit, Universität Köln 1967.

[5] E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.

[6] Der analoge 6 π -elektrocyclische Probeß, die thermische Isomerisierung von Butadienyl-1-isocyanaten zu α -Pyridonen, ist bekannt: L. E. Overman, S. Tsuboi, J. Am. Chem. Soc. 99, 2813 (1977); zit. Lit.

[7] Vgl. hierzu die Cope-Umlagerung von *cis*-2-Vinylcyclopropylisocyanat: E. Vogel, R. Erb, G. Lenz, A. A. Bothner-By, Justus Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965).

[8] H-11a entspricht dem Proton über dem carbocyclischen Ringsegment; die Zuordnung der beiden Brückenprotonen stützt sich auf Fernkopplungen.

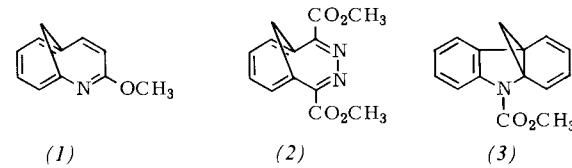
[9] A. Albert in A. R. Katritzky: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. I. Academic Press, New York 1963, S. 65.

[10] Die Untersuchungen über (2) werden vorzeitig veröffentlicht, da uns bekannt wurde, daß 10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen auf fast gleicher Weise wie (14) unabhängig von Muchowski et al. synthetisiert worden ist; vgl. H. J. Götz, J. M. Muchowski, M. L. Maddox, Angew. Chem. 90, 896 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978);

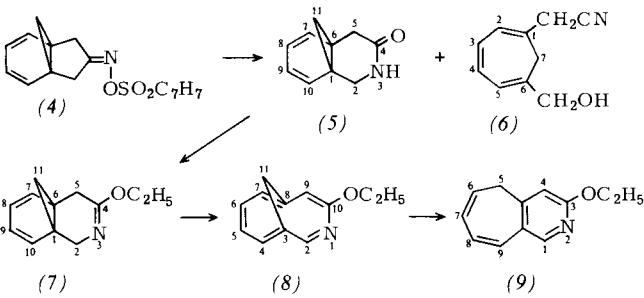
10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen, ein 10 π -Analogon des Pyridins^[**]

Von Hans-Jürgen Götz, Joseph M. Muchowski und Michael L. Maddox^[*]

1,6-Methano[10]annulen^[1] enthält ein delokalisiertes 10 π -Elektronensystem. Bis jetzt sind in der Literatur die drei analogen Verbindungen (1) bis (3) bekannt, bei denen die Heteroatome zum Aufbau eines resonanzstabilisierten 10 π -Elektronensystems beitragen könnten. Während sich die spektralen Eigenschaften des Methanoaza[10]annulen-Derivats (1)^[2] mit aromatischem Charakter vereinbaren lassen, ist das bei (2) (fluktuierendes Molekül)^[3a] und (3) (Norcaradienstruktur)^[3b] nicht der Fall. Wir synthetisierten jetzt Verbindung (8), ein Methanoaza[10]annulen-Derivat^[4], dessen Gerüst mit dem von (1) isomer ist.



Das *O*-(*p*-Toluolsulfonyl)oxim (4) ($\text{Fp}=115\text{--}117\text{ }^\circ\text{C}$)^[5] – aus dem Oxim^[6] und *p*-Toluolsulfonylchlorid erhalten – reagiert beim Erhitzen ($40\text{ }^\circ\text{C}$, 3 d) in wäßrigem Dioxan in Gegenwart von 2,6-Dimethylpyridin unter Beckmann-Umlagerung zu (5) und unter Fragmentierung zu (6) in 20–30 bzw. 17 % Ausbeute (Tabelle 1). Das Lactam (5) wurde mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat (CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 5 d) mit 70 % Ausbeute in den cyclischen Iminoether (7) umgewandelt, der bei der Dehydrierung mit Dichlordicyaninon (Dioxan, Raumtemperatur, 0.5–2 h) in 10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen (8) überging (Ausbeute 8.5–13.5 %). Verbindung (8), ein



beständiges gelbes Öl, wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert (Hexan/Ethylacetat 10:1, Silicagel). Das UV-Spektrum von (8) (Tabelle 1) deutet auf ein ausgedehntes Konjugationssystem, während die Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der OCH_2 - und Perimeter-Protonen bei tiefem

[*] H. J. Götz, Dr. J. M. Muchowski^[+], M. L. Maddox
Syntex Research, Institute of Organic Chemistry
3401 Hillview Avenue, Palo Alto, California 94304 (USA)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Mitteilung Nr. 515 aus dem Syntex Institute of Organic Chemistry.