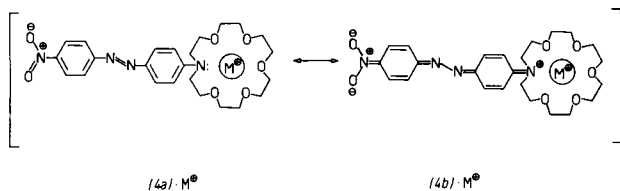


beeinflusst werden, da dessen zur Mesomerie beitragendes einsames Elektronenpaar durch die positive Ladung des Gastions je nach dessen Art mehr oder weniger beansprucht wird<sup>[3]</sup>:



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).

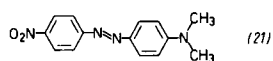


Tabelle 2. Differenz ( $\Delta\lambda$ ) zwischen der intensivsten Absorptionsbande der Kronenether-Farbstoffe (3)–(5) und der Vergleichssubstanz (21) vor und nach Salzzusatz (in Acetonitril); Konzentrationen Ligand:Salz  $\leq 1:10$ . –: hypsochrome Verschiebung, +: bathochrome Verschiebung.

zugefügtes Salz	(3)	Differenz ( $\Delta\lambda$ ) [nm]	(5)	(21)
		(4)		
LiClO <sub>4</sub>	– 10	– 4	– 7	+ 1
LiI	– 9.5	– 3.5	– 7.5	
NaClO <sub>4</sub>	– 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 <sub>2</sub>	– 1.5	– 13	– 3	[4]
Ca(SCN) <sub>2</sub>	– 7.5	– 26	– 13	+ 1
BaI <sub>2</sub>	[a]	– 120		
Ba(SCN) <sub>2</sub>	[a]	– 117.5	– 7	+ 1
CuCl <sub>2</sub>	– 19		– 2	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>3</sub> SCN		– 2		
NH <sub>4</sub> SCN		– 8		
ZnCl <sub>2</sub>	+ 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<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> für (3), K<sup>+</sup> für (4), Cs<sup>+</sup> für (5). Wie aus Tabelle 2 weiter hervorgeht, ist die Änderung der Absorptionsbanden für den [18]Krone-Farbstoff (4) und Ba<sup>2+</sup>-Ionen am stärksten ( $\Delta\lambda \approx 120$  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.  $\Delta\lambda = + 1$  nm für Ba<sup>2+</sup><sup>[4]</sup>) 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<sup>2+</sup>-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)·M<sup>+</sup> ↔ (4b)·M<sup>+</sup>], daß als Chromophor fast nur das nitrosubstituierte Azobenzol wirkt ( $\lambda_{\max} = 332$  nm<sup>[3]</sup>).

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 Farbstoffsystemen Kronenether- (oder Cryptand-<sup>[5]</sup>) 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): NaClO<sub>4</sub>: 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. Ivanow, 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<sub>2</sub>, das eine hypsochrome Verschiebung induziert.
- [5] Cryptandsysteme lassen außer der Verschiebung der Komplexgleichgewichte in Richtung des Komplexes eine noch stärkere Kationselektivität erwarten.

## Überbrückte Aza[10]annulene – 10 $\pi$ -Analoge des Pyridins<sup>[\*\*]</sup>

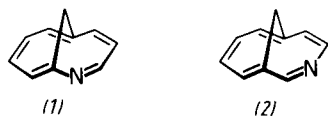
Von Maria Schäfer-Ridder, Arwed Wagner, Michael Schwamborn, Helmut Schreiner, Eveline Devrout und Emanuel Vogell<sup>[\*]</sup>

Die potentiell aromatischen Monoaza[4n+2]annulene – die Homologen des Pyridins – sind bis heute nahezu unbekannt<sup>[1–3]</sup>. Angesichts der geringen Chancen, einfache

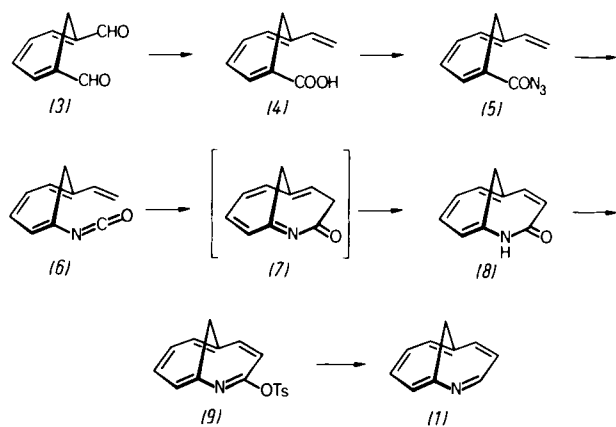
[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Schäfer-Ridder, Dipl.-Chem. A. Wagner, Dipl.-Chem. M. Schwamborn, Dipl.-Chem. H. Schreiner, Dipl.-Chem. E. Devrout  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] 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<sup>[4]</sup>, fanden wir jetzt Wege zu (1) und zu einem Derivat von (2).



Ausgehend von Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (3)<sup>[5]</sup> erhielten wir durch Umsetzung mit Methylene(triphenyl)phosphoran [aus  $\text{MePh}_3\text{PBr}$  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 Sauerstoffempfindlichkeit sofort mit wäßrig-alkalischem Silberoxid zur entsprechenden Säure (4) oxidiert wurde [ $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$  (aus Hexan); Ausb. 82%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.87$  (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 ( $110^\circ\text{C}$ , 30 min) weiter zu 6-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-isocyanat (6), einer unter diesen Bedingungen isolierbaren, zur Polymerisation neigenden Verbindung ( $\text{Kp} = 30^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ).



Die Vorstellung, daß das Isocyanat (6) thermisch durch einen  $10\pi$ -elektrocyclischen Prozeß<sup>[6]</sup> – oder durch Aufeinanderfolge einer Cycloheptatrien-Norcaradien- und einer Cope-Umlagerung<sup>[7]</sup> – zum Azaenon (7) isomerisieren und (7) durch Prototropie 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,  $\text{Fp} = 143\text{--}144^\circ\text{C}$  (aus Essigester); Ausb. 35 % bezogen auf (4);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.17$  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):  $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12700$ ), 270 (28800), 302 (4700), 373 (3500); IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3380, 1620  $\text{cm}^{-1}$ ].

In Analogie zu  $\alpha$ -Pyridon erfährt (8) bei der Reaktion mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat in Dichlormethan

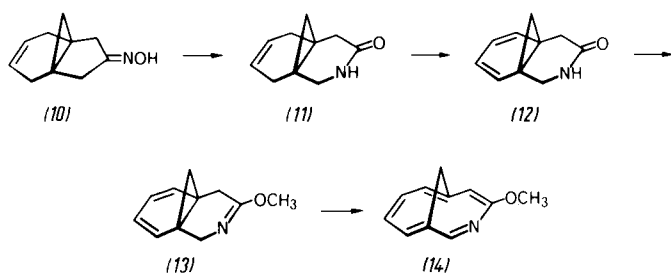
(Raumtemperatur, 4 h) oder bei der seines Silbersalzes mit Methyljodid praktisch ausschließlich O-Alkylierung zum 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulen [hellgelbe Flüssigkeit,  $\text{Kp} = 60\text{--}61^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ; Ausb. 54 bzw. 55%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  und  $0.4$  (AB-System,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 2H, H-11), 4.0 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.06 (d,  $J = 10.2 \text{ Hz}$ , 1H, H-9), 6.7–7.3 (m, 4H, H-3,4,5,6), 7.47 (d,  $J = 10.2 \text{ Hz}$ , 1H, H-8)]; UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 236 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 21500$ ), 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,  $\text{Fp} = 82\text{--}83^\circ\text{C}$  (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  $\text{Kp} = 63^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ , 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 ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -0.4$  und  $0.65$  (AX-System,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, H-11b und H-11a<sup>[8]</sup>), 6.5 (dd,  $J = 9.0$  und  $6.3 \text{ Hz}$ , 1H, H-9), 6.6–7.2 (m, 3H, H-4,5,6), 7.38 (zwei sich überlagernde Dubletts, 2H, H-3,8), 8.23 (d,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 1H, H-10)], denn es vereint in sich Merkmale der Spektren von  $\alpha$ -substituierten 1,6-Methano[10]annulenen 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 [ $J_{\text{H-11a}, \text{H-11b}} = 8.4$ ,  $J_{\text{H-11a}, \text{H-11b}} = 145 \text{ Hz}$  (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):  $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 28300$ ), 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  $\text{pK}_a$ -Wert von 3.20 ( $20^\circ\text{C}$ ) auf und ist somit schwächer basisch als Pyridin oder Chinolin ( $\text{pK}_a = 5.23$  bzw.  $4.94$ )<sup>[9]</sup>; 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)<sup>[4]</sup> versucht, das isomere 3,8-Methanoaza[10]annulen (2) herzustellen. Beckmann-Umlagerung von (10) mit Phosphorpentachlorid in Ether ( $0^\circ\text{C}$ , 5 h) führte zum Lactam (11) [ $\text{Fp} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ ; Ausb. 48 %], das sich durch Addition von Brom in Dichlormethan ( $-78^\circ\text{C}$ ) 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



ließ [Fp=128–129°C; Ausb. 30%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –0.18 und 1.71 (AX-System,  $J$ =4.2 Hz, 2H, H-11), 2.71 (q,  $J$ =17 Hz, 2H, H-5), 3.44 (d,  $J$ =13 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) [Kp=64–66°C/0.1 Torr; Ausb. 50%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –0.25 und 1.44 (AX-System,  $J$ =4.2 Hz, 2H, H-11), 2.52 (q,  $J$ =17 Hz, 2H, H-5), 3.53 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.83 (q,  $J$ =16 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 Kp=62–63°C/0.1 Torr (Ausb. 4–8%) abtrennen ließ [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = –0.14 und 0.37 (AX-System,  $J$ =9.5 Hz, 2H, H-11), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 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<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 68a]

CAS-Registry-Nummern:

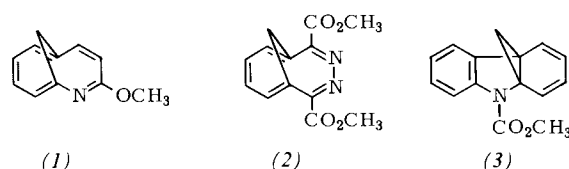
(1): 64183-86-4 / (2): 64183-85-3 / (3): 28172-94-3 / (4): 68050-77-1 / (5): 68050-78-2 / (6): 68050-79-3 / (7): 68050-80-6 / (8): 68050-81-7 / (9): Silbersalz: 68050-82-8 / (10): Kaliumsalz: 68050-83-9 / (11): 68050-84-0 / (12): 68050-85-1 / (13): 68050-86-2 / (14): 67338-10-7 / (15): 68050-87-3 / (16): 66910-93-8 / 6-Vinyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-carbaldehyd: 68050-88-4 / 10-Methoxy-2,7-methanoaza[10]annulen: 68050-89-5.

Anmerkung bei der Korrektur (20. 10. 78): Wie wir inzwischen erfahren, 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. B38 (9), 4243 (1978)].

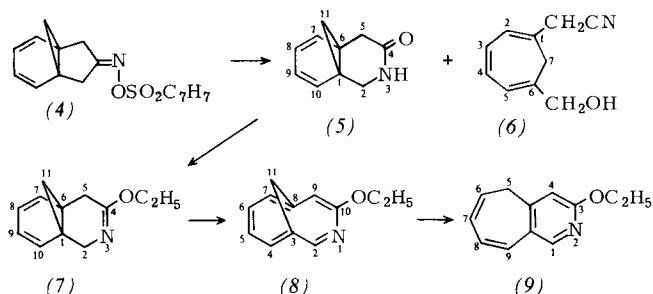
## 10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen, ein 10 $\pi$ -Analogon des Pyridins<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Jürgen Götz, Joseph M. Muchowski und Michael L. Maddox<sup>[\*]</sup>

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



Das *O*-(*p*-Toluolsulfonyl)oxim (4) (Fp=115–117°C)<sup>[5]</sup> – aus dem Oxim<sup>[6]</sup> und *p*-Toluolsulfonylchlorid erhalten – reagiert beim Erhitzen (40°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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 5 d) mit 70% Ausbeute in den cyclischen Iminoether (7) umgewandelt, der bei der Dehydrierung mit Dichlordicyanhydrin (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  $\text{OCH}_2$ - und Perimeter-Protonen bei tiefem

[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 aufzufassen 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 $\pi$ -elektrocyclische Prozeß, die thermische Isomerisierung von Butadienyl-1-isocyanaten zu  $\alpha$ -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 gleichem Wege 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);

[\*] H. J. Götz, Dr. J. M. Muchowski<sup>[+]</sup>, 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.