

ließ [Fp=128–129°C; Ausb. 30%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = –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%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = –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, 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 [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = –0.14 und 0.37 (AX-System, J =9.5 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:

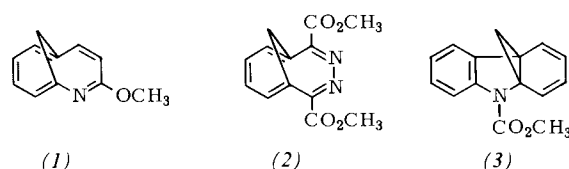
(1): 64183-86-4 / (2): 64183-85-3 / (3): 28172-94-3 / (4): 68050-77-1 / (5): 68050-78-2 / (6): 68050-79-3 / (7): 68050-80-6 / (8): 68050-81-7 / (9): Silbersalz: 68050-82-8 / (10): Kaliumsalz: 68050-83-9 / (11): 68050-84-0 / (12): 68050-85-1 / (13): 68050-86-2 / (14): 67338-10-7 / (15): 68050-87-3 / (16): 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)].

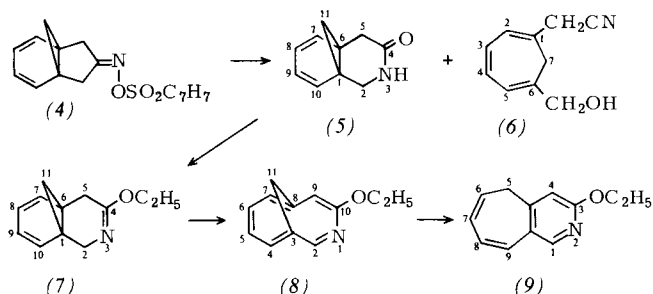
10-Ethoxy-3,8-methanoaza[10]annulen, ein 10 π -Analogon des Pyridins^[**]

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) (Fp=115–117°C)^[5] – aus dem Oxim^[6] 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 (CH_2Cl_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 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 π -elektrocyclische Prozeß, 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 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^[+], 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.

Feld und der Brückenprotonen bei hohem Feld (Tabelle 1) mit der Existenz eines Ringstroms zu vereinbaren ist. Auch das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) ist mit dieser Vorstellung in Einklang.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (5)–(9).

(5), $\text{Fp} = 126\text{--}128^\circ\text{C}$; IR (KBr): 3190, 1670 cm^{-1} ; ^1H -NMR [a]: -0.12 [b], 1.73 (q, $J = 4$, 11- CH_2), 2.73 (q, $J = 17$, 5- CH_2), 3.59 (q, $J = 14$, 2- CH_2), 5.84 (s, 7-H bis 10-H), 7.20 (br., NH)
(6), $\text{Kp} = 80\text{--}85^\circ\text{C}/0.2$ Torr; IR (CHCl_3): 3600, 3420, 2250 cm^{-1} ; ^1H -NMR [a]: 2.40 (s, 7- CH_2), 2.96 (s, OH), 3.30 (s, CH_2CN), 4.14 (s, CH_2O), 6.10 (m, 2H), 6.44 (m, 2H)
(7), $\text{Kp} = 70\text{--}75^\circ\text{C}/0.1$ Torr; ^1H -NMR [a]: -0.17 [b], 1.50 (q, $J = 4$, 11- CH_2), 1.20 (t, $J = 6$, CH_3), 2.50 (q, $J = 16$, 5- CH_2), 3.80 (q, $J = 16$, 2- CH_2), 3.97 (q, $J = 6$, OCH_2), 5.83 (m, 7-H bis 10-H)
(8), $\text{Kp} = 70^\circ\text{C}/0.1$ Torr; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 258$ nm ($\epsilon = 20400$), 315 (3650); ^1H -NMR [a]: 0.00, 0.54 [b] (q, $J = 10$, 11- CH_2), 1.40 (t, $J = 7$, CH_3), 4.37 (q, $J = 7$, OCH_2), 5.94 (s, $W_H = 5$, 9-H), 6.55, 7.20 (m, 4-H bis 7-H), 7.44 (s, $W_H = 5$, 2-H); ^{13}C -NMR [a]: 14.79 (CH_3), 33.84 (C-11), 61.35 (OCH_2), 100.62 (C-9), 123.96 (C-5), 124.84 (C-3), 125.29 (C-8), 127.99 (C-6), 130.33 (C-7), 131.27 (C-2), 157.02 (C-10) [c]
(9), $\text{Kp} = 110^\circ\text{C}/0.05$ Torr; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 224$ nm ($\epsilon = 6300$), 293 (2950); ^1H -NMR [a]: 1.33 (t, $J = 7$, CH_3), 3.02 (d, $J_{5,6} = 6.3$, 5- CH_2), 5.75–6.13 [d] (9 Linien, $J_{5,6} = 6.3$, $J_{6,7} = 10.0$, $J_{7,8} = 5.9$, 6-H, 7-H), 6.51 (q, $J_{7,8} = 5.9$, $J_{8,9} = 11.5$, 8-H), 6.87 (d, $J_{8,9} = 11.8$, 9-H); ^{13}C -NMR [a]: 14.79 (CH_3), 30.40 (C-5), 61.74 (OCH_2), 107.90 (C-4), 126.30, 129.84, 131.50, 132.41 (C-6 bis C-9), 144.89 (C-1, C-9a), 145.90 (C-4a), 162.64 (C-3)

[a] NMR-Spektren (CDCl_3), δ -Werte, TMS intern. ^1H -NMR-Spektren: Varian-T-60- und -HA-100-Spektrometer, J in [Hz]; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker-WH-90-Puls-Fourier-Transform-Spektrometer.

[b] Durch Fernkopplung bewirkte enge Multipletts.

[c] Unsichere Zuordnung wegen geringer Intensität; zusätzliches schwaches Signal bei $\delta = 164.86$. Für C-2 in 2-Methoxy-pyridin wird $\delta = 163.1$ gefunden.

[d] Messung bei 100 MHz, vollständige Analyse der Cycloheptatrien-Protonen mit einem modifizierten LACON-3-Computerprogramm [9] unter Verwendung eines Nicolet-BNC-12-Gerätes (Nicolet Instruments Corp., Madison, Wisconsin, 1973).

Bei 22-statt 2stündiger Dehydrierung von (7) ist das Azaanulen (8) (6–7%) von wechselnden Mengen (11–16%) 3-Ethoxy-5H-cyclohepta[c]pyridin (9)^[7] begleitet, das dünn-schichtchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 10:1) abgetrennt wurde (Tabelle 1). Die Isomerisierung (8) \rightarrow (9) könnte wie die Umlagerung von 1,6-Epoxy-cyclodecapentaen in 1-Benzoxepin^[8] verlaufen. (8) und (9) geben gleiche Massenspektren [$m/e = 187$ (M^+ , 66%)], was die elektronenstoßinduzierte Umwandlung von (8) in (9) nahelegt.

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 68 b]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 68050-90-8 / (5): 67338-10-7 / (6): 68050-91-9 / (7): 68050-92-0 / (8): 68050-93-1 / (9): 68050-94-2.

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 228 (1964).
- [2] a) E. Vogel, Vortrag auf dem 3rd International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 3), San Francisco, August 1977; b) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwaborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 894 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [3] a) S. Korte, Dissertation, Universität Köln 1968; b) J. W. Ashmore, P. C. Radlick, G. K. Helmkamp, Synth. Commun. 6, 399 (1976). – (3) kann auch als 14π -System angesehen werden.
- [4] Die (8) entsprechende Methoxyverbindung wurde unabhängig von E. Vogel et al. synthetisiert; vgl. [2b]. Wir danken Professor Vogel für diese Information.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [6] W. Grimme, M. Kaufhold, V. Dettmeier, E. Vogel, Angew. Chem. 78, 643 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 604 (1966).
- [7] Die spektralen Daten sind auch mit dem 9H-Isomer vereinbar.
- [8] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 642 (1964).
- [9] D. F. DeTar: Computer Programs for Chemistry, Benjamin, New York 1968.

PdTeI und Pd_2SeI_3 – die ersten Chalkogenidhalogenide eines Platinmetalles^[**]

Von Gerhard Thiele, Maria Köhler-Degner, Kurt Wittmann und Gerd Zoubek^[*]

Aufgrund ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften sind die Chalkogenidhalogenide der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold in letzter Zeit intensiv untersucht worden^[1]. Es lag nahe, die Untersuchungen auf entsprechende Verbindungen der Platinmetalle auszudehnen, doch wurden bisher bei allen Versuchen zu ihrer Darstellung nur polykristalline Präparate erhalten, die mit wechselnden Anteilen der binären Halogenide und Chalkogenide verunreinigt waren; die Strukturen und auch die genaue Zusammensetzung der neuen Verbindungen blieben deshalb unbekannt. Wir berichten nun über die Synthese und Strukturanalyse der Palladiumverbindungen PdTeI und Pd_2SeI_3 .

Zur Darstellung der ternären Verbindungen können die Elemente direkt nach dem Verfahren der Niederdruck-Hydrothermalsynthese^[2] in HI-Lösung umgesetzt werden. Einkristalle von Pd_2SeI_3 erhielten wir allerdings nur bei der Reaktion von PdI_2 mit Se in flüssigem Iod.

In den messinggelben Kristallen von PdTeI bilden die Te- und I-Atome gemeinsam eine kubisch-dichteste Packung, worin die Pd-Atome die Hälfte der Oktaederrücken besetzen. Es besteht eine enge, auch gruppentheoretisch nachvollziehbare Verwandtschaft zum NaCl-Typ. Die $\text{PdTe}_{2/2}\text{I}_{4/4}$ -Oktaeder sind längs der c-Achse gestreckt (Pd—I 260 und 284, Pd—Te 284 pm; jeweils $2 \times$). Sie sind alternierend über Kanten aus zwei I- bzw. zwei Te-Atomen zu Ketten verknüpft. Da jedes I-Atom zusätzlich die Spitze von zwei Oktaedern aus benachbarten Schichten bildet, entsteht ein lockeres Raumnetz (vgl. Abb. 1). Zwischen den Te- und I-Atomen gibt es keine kovalenten Bindungen (kürzeste Abstände: I—I 339, Te—Te 380, Te—I 391 pm), daher ist die Verbindung als Palladium(III)-telluridiodid $\text{Pd}^{3+}\text{Te}^{2-}\text{I}^-$ zu formulieren. Die Streckung der

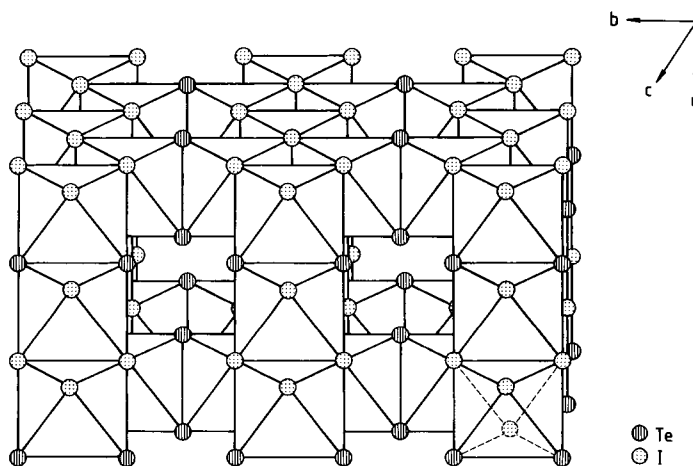


Abb. 1. Verknüpfung der $\text{PdTe}_{2/2}\text{I}_{4/4}$ -Oktaeder in der tetragonalen Elementarzelle von PdTeI [$a = 780.8(2)$, $c = 566.0(1)$ pm; Raumgruppe $P4_2/mmc$; $Z = 4$].

Koordinationsoktaeder um Pd^{3+} läßt sich als Jahn-Teller-Verzerrung eines d^7 -„low spin“-Systems erklären. Der Diamagnetismus, die gute Elektronenleitfähigkeit (spezifischer Wider-

[*] Prof. Dr. G. Thiele, Dr. M. Köhler-Degner, Dipl.-Chem. K. Wittmann, Dipl.-Chem. G. Zoubek
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.