

Das UV/VIS-Spektrum von **3b** läßt sich qualitativ als ein bathochrom verschobenes Perylen-Spektrum interpretieren. Für die längstwellige Bande (L_{α} -Bande), die einem HOMO-LUMO-Übergang entsprechen dürfte, ist die Rotverschiebung zwar relativ gering (ca. 15 nm), reicht jedoch aus, **3b** eine kräftige orange Farbe zu verleihen.

Die Gegenwart des *anti*-Isomers **3b** mit Inversionszentrum wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[12] (Abb. 1). Die Geometrie der 1,6-Methano[10]annulen-Molekülhälften weist gegenüber der von **6** keine ungewöhnlichen Veränderungen auf, was verständlich erscheint, da die Bildung der $C^5-C^{5'}$ - und $C^7-C^{7'}$ -Bindungen, sieht man von relativ schwachen nichtbindenden H-H-Wechselwirkungen ab, nahezu spannungsneutral ist. Der zentrale Sechsring in **3b** ist hinsichtlich der C-C-Bindungslängen dem in **1** auffallend angeglichen^[13], hat aber die Konformation eines flachen Sessels. Die durch die beiden [10]Annulen-Ringe in **3b** gelegten mittleren Ebenen zeigen einen auf die Geometrie von **6**^[14] zurückzuführenden Niveauunterschied (ca. 0.6 Å).

Bei der oxidativen Kupplung von **5** entsteht, wie inzwischen erkannt wurde, auch das *syn*-Isomer **3a** (*syn/anti*-Isomerenverhältnis 1:4). **3a** konnte sich anfänglich dem Nachweis entziehen, weil es bei der Chromatographie am Trägermaterial polymerisierte. Die Isolierung von **3a** wurde jetzt durch den überraschenden Befund ermöglicht, daß das Dibromid **4** bei der Reaktion mit $NiCl_2(PPh_3)_2$, Zink und Tetraethylammoniumiodid in Tetrahydrofuran^[15] (1 h bei 50°C) *syn*- und *anti*-Bishomoperylen (4:3) bildet. Das chromatographisch an Silicagel (Hexan) abgetrennte **3a** fällt nach Umkristallisation aus Ethanol in feinen, roten Kristallen an (Zers. ab 200°C; Ausb. 7%). **3b** wird auf diesem Wege in 18% Ausbeute gewonnen.

3a wurde hauptsächlich durch das 1H -NMR-Spektrum identifiziert, denn dieses ist mit dem von **3b** bis auf die Resonanzsignale von H-4, H-4' bzw. H-8, H-8', die erwartungsgemäß weiter nach tieferem Feld verschoben sind (um 0.3 ppm), fast deckungsgleich (siehe Tabelle 1).

Ein eingegangen am 9. April 1985 [Z 1255]

CAS-Registry-Nummern:

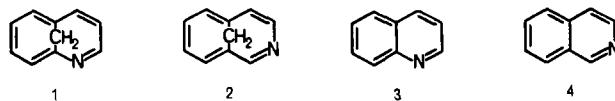
3a: 96412-62-3 / **3b**: 96479-48-0 / **4**: 5896-04-8 / **5**: 96412-63-4.

- [9] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983, S. 90.
- [10] J. Pinger, *Diplomarbeit*, Universität Köln 1983; weitere durch drei Kohlenstoffatome peri-überbrückte 1,6-Methano[10]annulene: K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2515.
- [11] H. Lardon, *Dissertation*, Universität Köln 1978.
- [12] Kristalldaten von **3b**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a=15.495(1)$, $b=4.504(1)$, $c=23.148(4)$ Å, $\beta=117.29(1)$ °, $Z=4$; 715 Reflexe, $R=0.051$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51405, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Zur Molekülstruktur von Perylen siehe: A. Camerman, J. Trotter, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 129.
- [14] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 3146; siehe auch M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429.
- [15] a) M. Iyoda, M. Sakaitani, H. Otsuka, M. Oda, *Chem. Lett.* 1985, 127; b) M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

3,8-Methanoaza[10]annulen (Homoisochinolin)

Von Werner Tückmantel, Gertraud Andree, Andreas Seidel, Hans Schmickler, Johann Lex, Elfi Kraka, Michael Haug, Dieter Cremer und Emanuel Vogel*

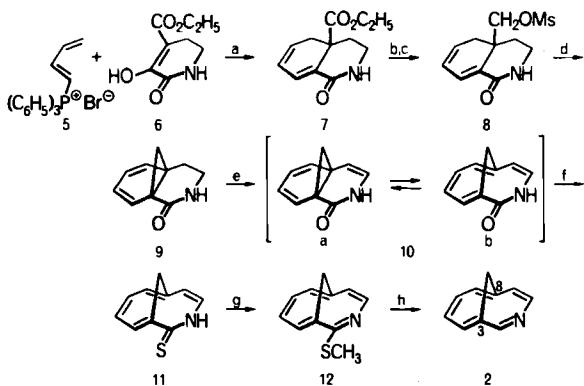
2,7-Methanoaza[10]annulen **1** und 3,8-Methanoaza[10]annulen **2**, die beiden vom Hückel-Aren 1,6-Methano[10]annulen formal abgeleiteten überbrückten Aza[10]annulene, können einerseits als 10 π -Homologe von Pyridin, andererseits als Homochinolin bzw. Homoisochinolin aufgefaßt werden. Das schon 1978 beschriebene **1**^[1] wird diesen Charakterisierungen gerecht: Es ist eine stabile aromatische Verbindung, die in vielen Eigenschaften an Pyridin und Chinolin **3** erinnert. Von **2** kennt man zwar mehrere Derivate^[1a,2], doch schlügen bisher alle Versuche zur Synthese der Stammverbindung fehl. Die hierdurch genährte Vermutung, daß **2** weniger stabil ist als **1**, findet in der Theorie eine Stütze. Nach semiempirischen MNDOC- und ab-initio-Rechnungen^[3] hat **2** eine um 5 kcal/mol niedrigere Bildungsenthalpie als **1**, während Isochinolin **4** gegenüber Chinolin **3** nur geringfügig energetisch benachteiligt ist ($\Delta\Delta H_f^0 = 1.1$ kcal/mol).



Uns gelang nun die Synthese von **2**. Die Isomere **1** und **2** sind einander recht ähnlich, weisen aber doch einige bemerkenswerte Unterschiede auf. Die Erwartung, **2** analog **1**^[1] erhalten zu können, trog. Erst ein unkonventioneller Weg über **10** als strategische Zwischenstufe führte zum Ziel (Schema 1).

Das gut zugängliche Pyridon-Derivat **6**^[4] liefert mit Butadienyltriphenylphosphoniumbromid **5**^[5] unter Einfluß von DBU in einer Folge von terminaler nucleophiler Addition und intramolekularer Wittig-Reaktion glatt den bicyclischen Ester **7** [Fp = 162–164°C (aus Benzol); Ausb. 65%]. Mit DIBAH ergibt **7** durch selektive Reduktion der

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Tückmantel, G. Andree, A. Seidel, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex, Dr. E. Kraka, M. Haug, Prof. Dr. D. Cremer
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41



Schema 1. a: Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU), Tetrahydrofuran (THF), RT, 5 h; b: Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH), CH_2Cl_2 , -78°C , 5 h; c: MsCl , NEt_3 , CH_2Cl_2 , RT, 3 h; d: DBU, THF, Rückfluß, 12 h; e: Di-tert-butylperoxalat, C_6H_6 , RT, 5 h; f: Lawesson-Reagens, C_6H_6 , Rückfluß, 30 min; g: Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, CH_2Cl_2 , K_2CO_3 , RT, 1 h; h: 1 mmol 12, 20 mL 75proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1-1.5 mL Raney-Nickel (Suspension in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), RT, ca. 15 min (siehe Text).

Estergruppe den Alkohol, der als Rohprodukt mit Methansulfonylchlorid in das Mesylat 8 überführt wird [$\text{Fp} = 144-146^\circ\text{C}$ (aus Methanol); Ausb. 67% bez. auf 7]. Im Einklang mit der theoretisch begründeten Erfahrung, daß bei kinetisch kontrollierten Alkylierungen von Enolat-Ionen konjugiert ungesättigter Carbonylverbindungen die α -Stellung gegenüber vinylogen Positionen bevorzugt ist^[6], entstand bei der Umsetzung von 8 mit DBU der Tricyclus 9 [$\text{Fp} = 109-111^\circ\text{C}$ (aus Ether/Pentan 10:1); Ausb. 70-75%], der laut chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der CH_2 -Brücken-Protonen (${}^2J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz; ${}^1J_{\text{C,H}} = 165$ Hz) als einheitliches Norcaradien-Valenztautomer vorliegt. Für die Umwandlung von 9 in 10 [existiert als 10a und/oder 10b], das heißt die Dehydrierung eines Lactams zu einem En-Lactam mit der Doppelbindung in Nachbarschaft zum Stickstoff, gibt es kaum einen Präzedenzfall^[7]. Wir konnten 9 radikalisch mit Di-tert-butylperoxalat^[8] in 10 überführen. Das chromatographisch an Silicagel (Pentan/Essigester 2:1) gereinigte 10 [gelbe Nadeln, $\text{Fp} = 90-92^\circ\text{C}$ (erst aus Acetonitril, dann aus Hexan/Dichlormethan 8:1); Ausb. 5-10%] weist gegenüber 9 Veränderungen in den Kopplungskonstanten der Brücken-Protonen auf (${}^2J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz; ${}^1J_{\text{C,H}} = 155$ Hz), die in Kombination mit anderen NMR-Befunden darauf schließen lassen, daß es als das fluktuierende Norcaradien-Cycloheptatrien-System 10a/10b vorliegt. Nachdem Testversuche ergeben hatten, daß das mit 10b (3-Azabicyclo[4.4.1]undec-4,6,8,10-tetraen-2-on) isomere 2-Azabicyclo[4.4.1]undec-4,6,8,10-tetraen-3-on^[11] durch die Reaktionsfolge Thiolactam-Bildung, S-Methylierung und Entschwefelung problemlos in 1 überführbar ist, wurde die gleiche Prozedur auf 10 angewendet. Während der Sauerstoff-Schwefel-Austausch bei 10 mit Lawesson-Reagens unter Bildung von 11 leicht gelang [orangefarbene Nadeln, $\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Acetonitril); Ausb. 65%] und 11 mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat routinemäßig zu 12 methyliert werden konnte [gelbe Flüssigkeit, $\text{Kp} = 50^\circ\text{C}/4 \times 10^{-5}$ mbar; Ausb. 72%], ergab 12 bei der Entschwefelung mit Raney-Nickel das gesuchte 2 nur unter streng kontrollierten Bedingungen. Als zweckmäßig erwies es sich, 12 so lange mit Raney-Nickel (Aktivität W2)^[9] bei Raumtemperatur in Ethanol zu behandeln, bis ca. 50% Umsatz erreicht waren. 3,8-Methanoaza[10]annulen (3-Azabicyclo[4.4.1]undec-4,6,8,10-pentaen) 2 wurde nach Chromatographie an Silicagel (Pentan/Ether 2:1) und Destillation bei 4×10^{-5} mbar (Vorlage auf -78°C gekühlt) als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. In auffallendem Unterschied zu 1 polymerisiert 2 selbst bei Luftausschluß rasch. Tabelle 1 enthält spektroskopische Daten der neuen Verbindungen.

deca-2,4,6,8,10-pentaen) 2 wurde nach Chromatographie an Silicagel (Pentan/Ether 2:1) und Destillation bei 4×10^{-5} mbar (Vorlage auf -78°C gekühlt) als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. In auffallendem Unterschied zu 1 polymerisiert 2 selbst bei Luftausschluß rasch. Tabelle 1 enthält spektroskopische Daten der neuen Verbindungen.

Tabelle 1. Einige spektrale Daten der neuen Verbindungen.

2 [a]: ${}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.10, 112.77, 113.68, 120.74, 126.74, 128.69, 129.27, 129.37, 143.58, 149.75$; MS (75 eV): m/z 143 (M^+ , 100%), 115 ($M^+ - \text{H}_2\text{CN}$, 86); IR (CH_3CN): 3030, 2960, 1579, 1523, 1446 cm^{-1}
7: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.22$ (t, 3 H), 1.95 (m, 1 H), 2.17-2.24 (m, 2 H), 2.96 (m, 1 H), 3.29 (m, 2 H), 4.14 (m, 2 H), 6.04 (m, 1 H), 6.14 (m, 1 H), 6.83 (br. s, 1 H), 7.11 (d, 1 H); MS (70 eV): m/z 221 (M^+ , <1%), 148 ($M^+ - \text{COOEt}$, 89), 105 ($M^+ - \text{COOEt} - \text{HNCO}$, 100); IR (KBr): 3182, 1720, 1676 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm ($\epsilon = 8500$)
8: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.80$ (m, 1 H), 2.17-2.25 (m, 2 H), 2.61 (dd, 1 H), 2.99 (s, 3 H), 3.34 (m, 1 H), 3.56 (m, 1 H), 4.12 (s, 2 H), 6.06 (m, 1 H), 6.17 (m, 1 H), 6.58 (br. s, 1 H), 7.13 (d, 1 H); MS (70 eV): m/z 258 ($M^+ + \text{H}^{(32)\text{S}}$, <1%), 148 ($M^+ - \text{CH}_2\text{OMs}$, 30), 105 ($M^+ - \text{CH}_2\text{OMs} - \text{HNCO}$, 100); IR (KBr): 3300, 1663, 1650 (C=O), 1352, 1172 (SO_2) cm^{-1} ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 208$ nm ($\epsilon = 4790$), 268 (2570)
9: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.14$ und 2.38 (AB, 2 H, ${}^2J = 4.8$ Hz), 1.94 (m, 1 H), 2.26 (m, 1 H), 3.13 (m, 2 H), 5.82-6.01 (m, 3 H), 6.76 (d, 1 H), 6.85 (br. s, 1 H); MS (70 eV): m/z 161 (M^+ , 96%), 105 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{ON}$, 100); IR (KBr): 3286, 3191, 1657 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 208$ nm ($\epsilon = 4800$), 268 (2550)
10: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.27$ und 2.16 (AX, 2 H, ${}^2J = 7.2$ Hz), 5.81 (d, 1 H), 6.00 (dd, 1 H), 6.37 (dd, 1 H), 6.49 (t, 1 H), 6.58 (t, 1 H), 7.02 (d, 1 H), 8.35 (br. s, 1 H); MS (70 eV): m/z 159 (M^+ , 100%); IR (KBr): 3225, 1647, 1614 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 226$ nm ($\epsilon = 12300$), 245 (8130) sh, 268 (5130) sh, 300 (2090) sh, 348 (910)
11: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.14$ und 2.09 (AX, 2 H, ${}^2J = 9.75$ Hz), 6.32-7.23 (m, 5 H), 7.69 (d, 1 H), 10.80 (br. s, 1 H); MS (70 eV): m/z 175 ($M^+({}^{32}\text{S})$, 100%); IR (CsI): 3153, 1602 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 232$ nm ($\epsilon = 21200$), 315 (10900), 395 (7100)
12: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.32$ und 0.83 (AX, 2 H, ${}^2J = 9.06$ Hz), 2.54 (s, 3 H), 6.89 (d, 1 H), 7.01-7.22 (m, 3 H), 7.54 (d, 1 H), 7.67 (d, 1 H); MS (70 eV): m/z 189 ($M^+({}^{32}\text{S})$, 15%), 115 ($M^+ - \text{SCH}_3 - \text{HCN}$, 100); IR (Film): 3032, 2929, 1572, 1532 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 235$ nm ($\epsilon = 21770$), 290 (6130) sh, 330 (5700), 390 (1300) sh
13: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.29$ und -0.06 (AX, 2 H, ${}^2J = 9.31$ Hz), 3.21 (s, 3 H), 7.24 (t, 1 H), 7.31 (t, 1 H), 7.48 (d, 1 H), 7.51 (d, 1 H), 8.26 (d, 1 H), 8.28 (d, 1 H); MS (70 eV): m/z 221 ($M^+({}^{32}\text{S})$, 7%), 115 ($M^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3 - \text{HCN}$, 100); IR (CsI): 3010, 2932, 1313, 1133 (SO_2) cm^{-1} ; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ($\epsilon = 22000$), 263 (17800) sh, 320 (3800), 363 (1500) sh
2·HCl: ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.01$ und 0.29 (AX, 2 H, ${}^2J = 9.6$ Hz), 7.30 (t, 1 H), 7.40 (t, 1 H), 7.63 (d, 1 H), 7.87 (d, 1 H), 7.93 (d, 1 H), 8.17 (t, 1 H), 9.13 (d, 1 H), 16.65 (br. s, 1 H); IR (KBr): 3013, 2713, 1602 cm^{-1} ; UV/VIS (0.1 N HCl): $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ($\epsilon = 23940$), 260 (21840) sh, 310 (3140), 372 (2840)

[a] ${}^1\text{H-NMR}$ und UV/VIS siehe Text.

Der Strukturbeweis für 2 gründet sich auf die Spektren sowie auf die Röntgen-Strukturanalyse des Methansulfonylderivats 13. Besonders aufschlußreich ist das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [300 MHz (CCl_4 , CD_2Cl_2): $\delta = -0.18$ und -0.01 (AX-System, ${}^2J = 8.56$ Hz, 2 H, H-11a und H-11b^[10]), 7.01 (1 H, H-5), 7.12 (1 H, H-6), 7.31 (1 H, H-7), 7.45 (1 H, H-4) (ABCD-System, ${}^3J_{\text{H-4,H-5}} = 9.10$ Hz, ${}^3J_{\text{H-5,H-6}} = 9.01$ Hz, ${}^3J_{\text{H-6,H-7}} = 9.13$ Hz), 7.04 (1 H, H-9), 8.19 (1 H, H-10) (AX-System, ${}^3J_{\text{H-9,H-10}} = 6.40$ Hz), 8.43 (s, 1 H, H-2)]. Danach hat 2 wie das stabile Isomer 1 aromatischen Charakter, obwohl seine Unbeständigkeit für ein olefinisches Molekül zu sprechen schien^[11]. Wie im Spektrum von 1 treten die Resonanzen von Annulen- und Brücken-Protonen bei relativ tiefem bzw. hohem Feld auf, während parallel hierzu die vicinalen H,H-Kopplungen weitgehend einander angeglichen sind. Das Absorptionsmuster der Annulen-Proto-

nen von 2 stimmt qualitativ mit dem der entsprechenden Isochinolin-Protonen überein, doch erscheinen die Signale, ähnlich wie beim Paar 1/3, durchschnittlich um ca. 0.5 ppm bei höherem Feld.

Das UV-/VIS-Spektrum von 2 [(Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 240$ nm ($\epsilon = 22500$), 260 (sh, 8900), 310 (2000), 375 (650)^[12]] ist mit dem von 1 vergleichbar. Es entspricht typenmäßig dem von 1,6-Methano[10]annulen und liefert somit ein weiteres Argument dafür, 2 als aromatisches System aufzufassen.

Die Basizität von 2 war schon vor der Synthese Gegenstand von Berechnungen, zu denen der interessante Befund, daß 1 ($pK_a = 3.20$) deutlich schwächer basisch ist als Pyridin und Chinolin 3 ($pK_a = 5.23$ bzw. 4.92)^[11], angeregt hatte. Setzt man die für 1-4 theoretisch ermittelten Elektronendichtewerte im Bereich des freien Elektronenpaares am Stickstoff^[13] in Relation zu den pK_a -Werten von 1, 3 und 4, so läßt sich für 2 ein pK_a -Wert von 4.8 ± 0.1 voraussagen, d. h. 2 sollte basischer sein als sein Isomer 1. In Bestätigung der Prognose fanden wir für 2 nunmehr $pK_a = 4.7$ (Isochinolin 4: $pK_a = 5.14$). 2 bildet mit Chlorwasserstoff in Ether leicht ein Hydrochlorid [dunkelgelbe Kristalle, $F_p = 160^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Acetonitril)].

Die Ursache für die relativ niedrige Basizität von 1 ist in den stereoelektronischen Gegebenheiten des Moleküls zu suchen. Das „lone pair orbital“ am Stickstoff und das 2p π -Orbital am benachbarten Brückenkopf-Kohlenstoffatom weichen in ihrer Ausrichtung zueinander verhältnismäßig stark von der Orthogonalität ab, so daß das freie Elektronenpaar in gewissem Umfang in den Aza[10]annulenring delokalisieren kann^[14].

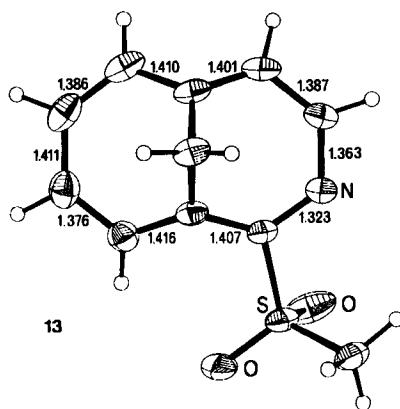


Abb. 1. Molekülstruktur von 13 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å].

Die aus den Spektren gefolgerte Aromatizität von 2 wird durch die Röntgen-Strukturanalyse des aus 12 durch Oxidation mit Kaliumperoxomonosulfat („Oxon“)^[15] in Dichlormethan in Gegenwart von [18]Krone-6 gewonnenen kristallinen 2-Methansulfonyl-3,8-methanoaza[10]annulens 13 erhärtet [hellgelbe Tafeln, $F_p = 86^\circ\text{C}$ (aus Ether); Ausb. 58%]^[16]. Wie Abbildung 1 zeigt, weist der Aza[10]annulering von 13 C-C- und C-N-Bindungslängen auf, die denen von Heteroaränen entsprechen. Die Streckung der N-C¹⁰- im Vergleich zur N-C²-Bindung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in 1,6-Methano[10]annulen die C³-C⁴- und die gegenüberliegende C⁸-C⁹-Bindung relativ lang sind^[17]. Interessanterweise ist in 13 der transanulare C-C-Abstand (C³-C⁸): 2.222 Å; Brückenbin-

dungswinkel: 97°) kürzer als in 1,6-Methano[10]annulen (C¹-C⁶: 2.235 Å; 97.6°)^[17]; gleiches gilt für das von Simonetta et al.^[18] analysierte 3-Bromderivat von 1 (C²-C⁷: 2.202 Å; 95.5°). Die Einführung eines Stickstoffatoms in den peripheren Ring des 1,6-Methano[10]annulen-Systems (zumal in die α -Position) begünstigt demnach offenbar die homokonjugative transanulare Wechselwirkung, so daß es in der Tat einige Berechtigung hat, die Aza[10]annulene 1 und 2 alternativ als Homochinolin bzw. Homoisoquinolin zu betrachten.

Eingegangen am 9. April 1985 [Z 1256]

CAS-Registry-Nummern:

2: 64183-85-3 / 2-HCl: 96363-73-4 / 5: 21310-07-6 / 6: 21472-88-8 / 7: 96363-65-4 / 7 (Alkohol): 96363-66-5 / 8: 96363-67-6 / 9: 96363-68-7 / 10: 96363-69-8 / 11: 96363-70-1 / 12: 96363-71-2 / 13: 96363-72-3.

- [1] a) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 853; b) E. Vogel in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 379.
- [2] a) H.-J. Gölz, J. M. Muchowski, M. L. Maddox, *Angew. Chem.* 90 (1978) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 855; b) W. J. Lipa, H. T. Crawford, P. C. Radlick, G. K. Helmckamp, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3813; c) J. C. Martin, J. M. Muchowski, *ibid.* 49 (1984) 1040; d) M. L. Maddox, J. C. Martin, J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 7; e) zur Synthese von 2,7-Methanothia[9]annulen siehe R. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Shishido, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5271.
- [3] MINDOC: W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1413, 1420; der Einfluß der Quadrupel-Anregungen wurde nach J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 11 (1977) 149 abgeschätzt. 4-31G/HF (ab initio): R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.
- [4] K. Hasse, A. Wieland, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1686.
- [5] P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4055.
- [6] a) J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 540; b) R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, *ibid.* 46 (1963) 2893; c) M.-E. Trần Huu Dâu, M. Fétizon, N. Trong Anh, *Tetrahedron Lett.* 1973, 855.
- [7] a) Zur elektrochemischen Alkoxylierung von Lactamen in α -Stellung zum Stickstoff siehe M. Mitzlaff, K. Warning, H. Rehling, *Synthesis* 1980, 315; b) α -Alkoxyamide lassen sich unter verschiedenen Bedingungen in Enamide überführen; siehe T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, Y. Sugihara, S. Yamane, T. Kanazawa, T. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6697.
- [8] P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1762.
- [9] G. R. Pettit, E. E. van Tamelen, *Org. React.* 12 (1962) 356.
- [10] H-11a entspricht dem Proton über dem carbocyclischen Segment; die Zuordnung der beiden Brückenprotonen stützt sich auf Fernkopplungen.
- [11] Die Untersuchung des ¹³C-NMR-Spektrums von 2 auf Temperaturabhängigkeit ergibt keinen Hinweis auf das Norcaradien-Valenztautomer (siehe hierzu [2e]).
- [12] Die Fehlergrenze der Extinktionswerte im UV/VIS-Spektrum ist wegen der Empfindlichkeit von 2 relativ hoch ($\pm 15\%$).
- [13] Die Position des freien Elektronenpaares am Stickstoff wurde über das Maximum der Laplace-Konzentration der EinelektronendichteVerteilung $\rho(r)$ bestimmt: D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 627; *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1265. Die für das einsame Elektronenpaar berechneten Dichtewerte ρ betragen 4.002(1), 4.152(2), 4.162(3) und 4.180(4) e Å⁻³.
- [14] Auf die gleiche Weise erklärt sich der bemerkenswerte Befund, daß bei 1,6-Methano[10]annulen – anders als bei Naphthalin – die α -Ringprotonen um nicht weniger als zwei bis drei pK_a -Einheiten acider sind als die β -Ringprotonen; W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2595.
- [15] B. M. Trost, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1287.
- [16] Kristalldaten von 13: triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 7.940(1)$, $b = 8.360(1)$, $c = 8.619(1)$ Å, $\alpha = 86.28(1)$, $\beta = 64.32(1)$, $\gamma = 86.71(1)$ °, $Z = 2$; 2006 Reflexe, $R = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51406, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 3146; siehe hierzu auch M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429.
- [18] R. Destro, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2863.