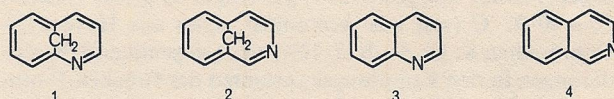


### 3,8-Methanoaza[10]annulen (Homoisochinolin)

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  $10\pi$ -Homologe von Pyridin, andererseits als Homochinolin bzw. Homoisochinolin aufgefaßt werden. Das schon 1978 beschriebene **1**<sup>[1]</sup> 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<sup>[1a,2]</sup>, doch schlugen 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<sup>[3]</sup> 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).

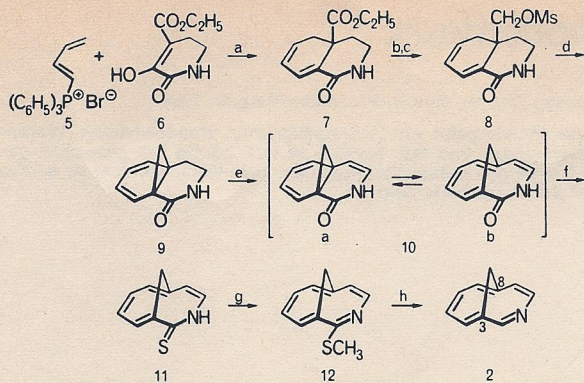


Uns gelang nun die Synthese von **2**. Die Isomere **1** und **2** sind einander recht ähnlich, weisen aber doch einige bemerkenswerte Unterschiede auf. Die Erwartung, **2** analog **1**<sup>[1]</sup> erhalten zu können, trog. Erst ein unkonventioneller Weg über **10** als strategische Zwischenstufe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

Das gut zugängliche Pyridon-Derivat **6**<sup>[4]</sup> liefert mit Butadienyltriphenylphosphoniumbromid **5**<sup>[5]</sup> 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),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 5 h; c:  $\text{MsCl}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 3 h; d: DBU, THF, Rückfluß, 12 h; e: Di-*tert*-butylperoxalat,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , RT, 5 h; f: Lawesson-Reagens,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Rückfluß, 30 min; g: Trimethylxoniumtetrafluoroborat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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 [ $\text{Fp} = 144\text{--}146^\circ\text{C}$  (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  $\alpha$ -Stellung gegenüber vinylogenen Positionen bevorzugt ist<sup>[6]</sup>, entstand bei der Umsetzung von **8** mit DBU der Tricyclus **9** [ $\text{Fp} = 109\text{--}111^\circ\text{C}$  (aus Ether/Pentan 10 : 1)]; Ausb. 70–75%, der laut chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der  $\text{CH}_2$ -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<sup>[7]</sup>. Wir konnten **9** radikalisch mit Di-*tert*-butylperoxalat<sup>[8]</sup> in **10** überführen. Das chromatographisch an Silicagel (Pentan/Essigester 2 : 1) gereinigte **10** [gelbe Nadeln,  $\text{Fp} = 90\text{--}92^\circ\text{C}$  (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]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-on) isomere 2-Azabicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-3-on<sup>[1]</sup> 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 Trimethylxoniumtetrafluoroborat 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** solange mit Raney-Nickel (Aktivität W2)<sup>[9]</sup> bei Raumtemperatur in Ethanol zu behandeln, bis ca. 50% Umsatz erreicht waren. 3,8-Methanoaza[10]annulen (3-Azabicyclo[4.4.1]un-

deca-2,4,6,8,10-pentaen) **2** wurde nach Chromatographie an Silicagel (Pentan/Ether 2 : 1) und Destillation bei  $4 \times 10^{-5}$  mbar (Vorlage auf  $-78^\circ\text{C}$  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.

<b>2</b> [a]: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 34.10, 112.77, 113.68, 120.74, 126.74, 128.69, 129.27, 129.37, 143.58, 149.75$ ; MS (75 eV): $m/z$ 143 ( $M^+$ , 100%), 115 ( $M^+ - \text{H}_2\text{CN}$ , 86); IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 3030, 2960, 1579, 1523, 1446 $\text{cm}^{-1}$
<b>7</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 1.22$ (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 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm ( $\epsilon = 8500$ )
<b>8</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = 1.80$ (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 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1352, 1172 ( $\text{SO}_2$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 208$ nm ( $\epsilon = 4790$ ), 268 (2570)
<b>9</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.14$ 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 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 208$ nm ( $\epsilon = 4800$ ), 268 (2550)
<b>10</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.27$ 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 ( $\text{C}=\text{O}$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 226$ nm ( $\epsilon = 12300$ ), 245 (8130) sh, 268 (5130) sh, 300 (2090) sh, 348 (910)
<b>11</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0.14$ 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 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 232$ nm ( $\epsilon = 21200$ ), 315 (10900), 395 (7100)
<b>12</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -0.32$ 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 $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 235$ nm ( $\epsilon = 21770$ ), 290 (6130) sh, 330 (5700), 390 (1300) sh
<b>13</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): $\delta = -0.29$ 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 ( $\text{SO}_2$ ) $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ( $\epsilon = 22000$ ), 263 (17800) sh, 320 (3800), 363 (1500) sh
<b>2</b> : HCl: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -0.01$ 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 $\text{cm}^{-1}$ ; 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 Methansulfonyl-Derivats **13**. Besonders aufschlußreich ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [300 MHz ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.18$  und  $-0.01$  (AX-System,  $^2J = 8.56$  Hz, 2 H, H-11a und H-11b<sup>[10]</sup>), 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<sup>[11]</sup>. 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):  $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 22\,500$ ), 260 (sh, 8900), 310 (2000), 375 (650)<sup>[12]</sup>] 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.  $4.92$ )<sup>[11]</sup>, angeregt hatte. Setzt man die für **1-4** theoretisch ermittelten Elektronendichtewerte im Bereich des freien Elektronenpaares am Stickstoff<sup>[13]</sup> in Relation zu den  $pK_a$ -Werten von **1**, **3** und **4**, so läßt sich für **2** ein  $pK_a$ -Wert von  $4.8 \pm 0.1$  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, Fp =  $160^\circ\text{C}$  (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  $2p\pi$ -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 delocalisieren kann<sup>[14]</sup>.

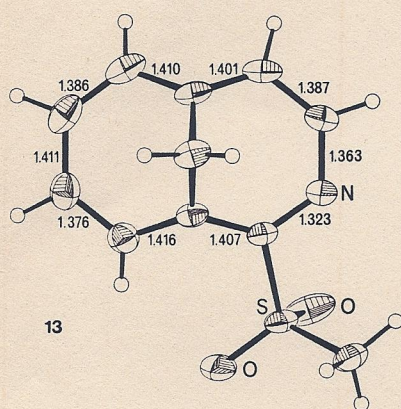


Abb. 1. Molekülstruktur von **13** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å].

Die aus den Spektren gefolgerte Aromatizität von **2** wird durch die Röntgen-Strukturanalyse des aus **12** durch Oxidation mit Kaliumperoxomonosulfat („Oxon“)<sup>[15]</sup> in Dichlormethan in Gegenwart von [18]Krone-6 gewonnenen kristallinen 2-Methansulfonyl-3,8-methanoaza[10]annulens **13** erhärtet [hellgelbe Tafeln, Fp =  $86^\circ\text{C}$  (aus Ether); Ausb. 58%]<sup>[16]</sup>. Wie Abbildung 1 zeigt, weist der Aza[10]annulenring von **13** C-C- und C-N-Bindungslängen auf, die denen von Heteroarenen entsprechen. Die Streckung der N-C<sup>10</sup>- im Vergleich zur N-C<sup>2</sup>-Bindung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in 1,6-Methano[10]annulen die C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>- und die gegenüberliegende C<sup>8</sup>-C<sup>9</sup>-Bindung relativ lang sind<sup>[17]</sup>. Interessanterweise ist in **13** der transannuläre C-C-Abstand (C<sup>3</sup>-C<sup>8</sup>:  $2.222 \text{ Å}$ ; Brückenbin-

dungswinkel:  $97^\circ$ ) kürzer als in 1,6-Methano[10]annulen (C<sup>1</sup>-C<sup>6</sup>:  $2.235 \text{ Å}$ ;  $97.6^\circ$ )<sup>[17]</sup>; gleiches gilt für das von Simonetta et al.<sup>[18]</sup> analysierte 3-Bromderivat von **1** (C<sup>2</sup>-C<sup>7</sup>:  $2.202 \text{ Å}$ ;  $95.5^\circ$ ). Die Einführung eines Stickstoffatoms in den peripheren Ring des 1,6-Methano[10]annulen-Systems (zumindest in die  $\alpha$ -Position) begünstigt demnach offenbar die homokonjugative transannuläre Wechselwirkung, so daß es in der Tat einige Berechtigung hat, die Aza[10]annulene **1** und **2** alternativ als Homochinolin bzw. Homoisochinolin 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. Götz, 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. Helmkamp, *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] MNDOC: 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. Trân Huu Dâu, M. Fétizon, N. Trong Anh, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 855.
- [7] a) Zur elektrochemischen Alkoxylierung von Lactamen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff siehe M. Mitzlaff, K. Warning, H. Rehling, *Synthesis* **1980**, 315; b)  $\alpha$ -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 <sup>13</sup>C-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 Eielektronendichteverteilung  $\rho(r)$  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  $\rho$  betragen  $4.002(1)$ ,  $4.152(2)$ ,  $4.162(3)$  und  $4.180(4) \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ .
- [14] Auf die gleiche Weise erklärt sich der bemerkenswerte Befund, daß bei 1,6-Methano[10]annulen – anders als bei Naphthalin – die  $\alpha$ -Ringprotonen um nicht weniger als zwei bis drei  $pK_a$ -Einheiten acider sind als die  $\beta$ -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 P1,  $a = 7.940(1)$ ,  $b = 8.360(1)$ ,  $c = 8.619(1) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 86.28(1)$ ,  $\beta = 64.32(1)$ ,  $\gamma = 86.71(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; 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.* **B36** (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.