

Cyclische Verbindungen mit Heterobrückenatomen, IX¹⁾

3a-Azaazulen-4-one

Wilhelm Flitsch*, Bernhard Mütter und Ulrich Wolf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 14. März 1973

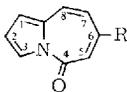
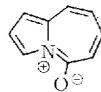
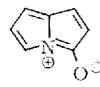
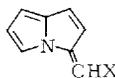
Eine einfache Synthese für die 3a-Azaazulen-4-one **1** wird beschrieben. Ein Vergleich ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit denen der Pyrrolizin-3-one **2** gestattet erste Aussagen über die Bindungsverhältnisse. **1a** reagiert mit stabilisierten Phosphoranen zu 4-Methylen-3a-azaazulen **15**. Protonierung der Ketone **1** führt zu den stark farbigen diatropen Ionen **16**.

Cyclic Compounds Containing Hetero-Bridge Atoms, IX¹⁾

3a-Azaazulen-4-ones

3a-Azaazulen-4-ones **1** were prepared in a simple manner. The nature of the π -system in these compounds is discussed by comparison of their spectroscopic properties with those of the pyrrolizin-3-ones **2**. Olefination of **1a** with stabilised phosphoranes yielded 4-methylene-3a-azaazulenes **15**. Protonation of the hetarenes **1** leads to the high coloured diatropic ions **16**.

3a-Azaazulen-4-one **1** gehören wie das Pyrrolizin-3-on (**2a**) zu jenen Verbindungen, bei denen durch Ladungstrennung unter Einbeziehung exocyclischer Doppelbindungen eine π -Elektronendelokalisierung erreicht werden kann (Formeln **A** und **B**). Die für die Ladungstrennung erforderliche elektrostatische Arbeit verhindert beim Tropon eine Bindungsdelokalisierung²⁾. In **1** und **2a** ist die exocyclische Doppelbindung gleichzeitig Teil einer Funktionsgruppe, wodurch sich die Trennungsarbeit verringert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Pyridonen, deren „Aromatizität“ bis in die jüngste Zeit diskutiert wird³⁾.

**1a**: R = H**b**: R = CH₃**c**: R = C₆H₅**2a**: X = O**b**: X = NOH**A****B****3a**: X = CN**b**: X = CO₂C₂H₅**4****5**

¹⁾ VIII. Mittel.: W. Flitsch und E. Gerstmann, Chem. Ber. **105**, 2344 (1972).

²⁾ D. J. Bertelli, T. G. Andrews und P. O. Crews, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5286 (1969).

³⁾ M. J. Cook, A. R. Katritzky, P. Linda und R. D. Tack, J. C. S. Perkin II **1972**, 1295; P. W. v. Ostwalden und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **36**, 3792 (1971).

Pyrrolizin-3-on (**2a**)⁴⁾, sein „Oxim“ **2b**⁵⁾ und 3-Methylen-3*H*-pyrrolizine **3**^{4,6)} sind gegenüber den 3*H*-Pyrrolizinen **4**^{5,7)} beträchtlich stabilisiert. Jedoch spricht ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von **2a** mit denen der Verbindung **5** gegen eine π -Elektronendelokalisierung in beiden Ringen, was schon durch die dem Pentalen entsprechende Grenzformel **B** nahegelegt wird.

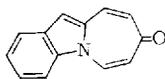
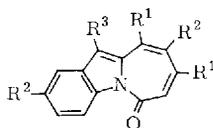
Nicht zu deuten ist bisher die unerwartete Farbigkeit der Verbindungen **2**⁴⁾, auf die erstmalig *Agosta*⁸⁾ hinwies.

Die chemischen Eigenschaften des Pyrrolizin-3-ons (**2a**) entsprechen denen des *N*-Acetylpyrrols: mit stabilisierten Phosphoranen können die Methylenpyrrolizine **3** erhalten werden, nicht stabilisierte Phosphorane werden durch Pyrrolizin-3-one acyliert⁶⁾.

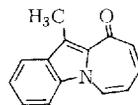
In der letzten Zeit beschäftigen wir uns mit Synthesen der um eine Doppelbindung reicheren 3*a*-Azaazulen-4-one **1**, von denen wir im Sinne der Grenzformel **A** eine stärkere Einbeziehung der Amidgruppe in das Konjugationssystem erwarten, als es beim Pyrrolizin-3-on (**2a**) der Fall ist.

In der Literatur finden sich Angaben über die Benzo-3-azaazulen-4-one **6**^{9,10,11)}, die für unsere Untersuchungen wegen der zu erwartenden Störung durch den anellierten Benzolring¹²⁾ wenig geeignet sind.

Bekannt sind ferner das 3*a*-Azaazulen-6-on **7**⁹⁾ sowie 3*a*-Azaazulen-8-one **8**¹³⁾ und **9**¹³⁾, die im Zusammenhang mit den von uns untersuchten Verbindungen **1** ein gewisses Interesse beanspruchen können.

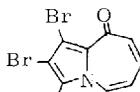


7



8

	R ¹	R ²	R ³
6a ⁹⁾	H	H	H
b ⁹⁾	OCH ₃	H	H
c ¹⁰⁾	H	CH ₃	H
d ¹¹⁾	H	H	CN



9

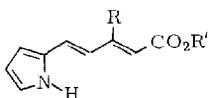
- 4) W. Flitsch und U. Neumann, Chem. Ber. **104**, 2170 (1971).
 5) W. Flitsch und R. Heidhues, Chem. Ber. **101**, 3842 (1968).
 6) U. Neumann, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1973.
 7) W. H. Okamura und T. J. Katz, Tetrahedron **23**, 2941 (1967).
 8) W. C. Agosta, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2258 (1960).
 9) G. R. Cliff und G. Jones, J. C. S. Perkin II **1971**, 3418.
 10) S. Yamada, M. Ishikawa und C. Kaneko, Tetrahedron Lett. **1972**, 971.
 11) S. Yamada, M. Ishikawa und C. Kaneko, J. C. S., Chem. Commun. **1972**, 1093.
 12) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 279, J. Wiley and Sons, Inc., New York und London 1961.
 13) E. W. Collington und G. Jones, J. Chem. Soc. C **1969**, 1028; E. W. Collington, G. R. Cliff und G. Jones, ebenda **1970**, 1490.

Synthesen

1. 3a-Azaazulen-4-on (**1a**)

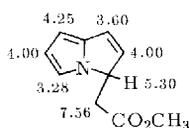
Durch Umsetzung von Pyrrol-2-aldehyd mit (3-Methoxycarbonyl-2-propenyliden)-triphenylphosphoran¹⁴) in siedendem Benzol erhielten wir in 45proz. Ausbeute den 5-(2-Pyrrolyl)-*trans,trans*-2,4-pentadiensäure-methylester (**10a**), dessen Struktur eindeutig aus den spektroskopischen Eigenschaften folgt. Die *trans*-konfigurierten Doppelbindungen werden durch das IR-Spektrum ($\nu_{\text{CH-trans}} = 960 - 980 \text{ cm}^{-1}$) und durch das NMR-Spektrum (*trans*-Kopplung in beiden Fällen 15 Hz) angezeigt.

Gleichzeitig entsteht bei der Reaktion in 20proz. Ausbeute ein Gemisch der isomeren 3*H*-Pyrrolizin-3(5)-essigsäure-methylester **11** und **11a**, welches nach dem NMR-Spektrum (in den Formeln angegeben) im Verhältnis 4:1 vorliegt. Wir untersuchen diese Verbindungen jetzt im Hinblick auf ihre Eignung als Ausgangssubstanzen zur Darstellung anderer Heterarene.

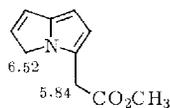


10a: R = H, R' = CH₃

b: R = CH₃, R' = C₂H₅



11



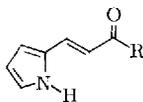
11a

(eingezeichnet: τ -Werte)

Der Ester **10a** läßt sich mit Natriumhydrid in siedendem Toluol in 40proz. Ausbeute zum gelben 3a-Azaazulen-4-on (**1a**) cyclisieren. Dieses ist leicht an der starken Fluoreszenz erkennbar.

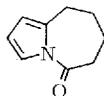
2. 6-Methyl- und 6-Phenyl-3a-azaazulen-4-on (**1b**, **c**)

Ausgangspunkt der Synthese beider Verbindungen waren die Ketone **12**¹⁵). Die Olefinierung führt bei den hier erforderlichen hohen Temperaturen direkt zu den 3a-Azaazulen-4-onen **1b** (20%) und **1c** (3.5%). Während aus dem Keton **12a** gleichzeitig der Ester **10b** (15%) entstand, konnte bei der Umsetzung des weniger reaktiven **12b** nur das Azaazulenon **1c** beobachtet werden.

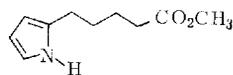


12a: R = CH₃

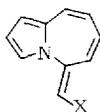
b: R = C₆H₅



13

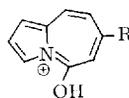


14



15a: X = CN

b: X = CO₂C₂H₅



16

¹⁴) E. Buchta und F. Andree, Chem. Ber. **92**, 3114 (1959).

¹⁵) E. Lubrzynska, J. Chem. Soc. **109**, 1119 (1916).

3. 5,6,7,8-Tetrahydro-3a-azaazulen-4-on (13)

13 ist als Vergleichssubstanz für die spektroskopischen Untersuchungen wichtig. Wir haben die Verbindung durch Cyclisierung von 14, das aus 10a durch katalytische Hydrierung mit Pd auf Kohle leicht erhalten werden kann, dargestellt. Das NMR-Spektrum der Verbindung (s. Tabelle) beweist die Struktur.

4. 4-(Cyanmethyl)-3a-aza-4H-azulen (15a)

3a-Azaazulen-4-on (1a) reagiert mit (Cyanmethyl)triphenylphosphoran¹⁶⁾ in der Schmelze bei 140°C in 33proz. Ausbeute zum Olefinierungsprodukt 15a. Die Olefinierung gelingt ebenfalls mit dem (Äthoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran. Wir haben das Esteranalogon 15b, welches wesentlich instabiler ist als das Nitril, in geringen Ausbeuten erhalten und durch sein NMR-Spektrum charakterisiert.

Die Ähnlichkeit der NMR-Spektren von 15a und b beweist, daß sie an der exocyclischen Doppelbindung die gleiche Konfiguration haben.

Die NMR-Spektren der isomeren 3-(Cyanmethyl)pyrrolizine 3a (siehe Tabelle) lassen erwarten, daß das Signal von 3-H in den cis-konfigurierten 4-Methylen-3a-azaazulen deutlich unterhalb von τ 2.5 liegen sollte. Wir nehmen daher an, daß die Verbindungen 15 als trans-Isomere vorliegen. In Übereinstimmung hiermit findet sich das Signal des Protons 5-H in 15b unter dem Einfluß der cis-ständigen Estergruppe bei tiefem Feld.

Spektren

Die IR- und NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Dabei sind vergleichbare Protonen in einer Spalte angeordnet: den Protonen 1-H der 3a-Azaazulene entsprechen die Pyrrolizinprotonen 7-H usw.

Tabelle. NMR- (τ -Werte) und IR-Spektren

	Lösungs- mittel	1-H	2-H	3-H	5-H	6-H	7-H	8-H	=CHX	ν CO (KBr) (cm^{-1})
1a	CS ₂	3.32	3.20	1.95	3.66	3.03	3.85	2.83		1652
1b	CS ₂	3.41	3.28	2.03	3.70	3.03	3.96	2.96		1655
1c	CS ₂	3.38	3.21	1.92	3.46	3.03	3.60	2.80		1645
15a	CDCl ₃	3.25–3.38		2.80	3.15	3.56	4.00	3.10	4.80	
15b	CS ₂	3.45–3.55		2.73	1.96	3.62	4.05	3.28	4.17	
13	CS ₂	3.90–4.20		2.80	7.0–7.4	8.0–8.3	7.0–7.4	8.0–8.3		1700
	Lösungs- mittel	7-H	6-H	5-H		2-H	1-H		=CHX	ν CO (KBr) (cm^{-1})
2a ⁴⁾	CS ₂		4.03	3.17		4.39	2.90			1742
2b ⁵⁾	CDCl ₃		3.87	2.45		3.87	3.21			
trans-3a ⁶⁾	CS ₂		4.08	3.16		3.72	3.34		4.84	
cis-3a ⁶⁾	CS ₂		4.05	3.96	2.52	4.07	3.34		5.16	
3b ⁶⁾	CS ₂		4.20	4.05	3.05	3.43	2.97		4.24	
5	CS ₂		4.12	3.63	3.10	7.05	7.05			1753

16) W. Flitsch und B. Mütter, Chem. Ber. 104, 2847 (1971).

Die CO-Valenzschwingungsbanden der 3a-Azaazulen-4-one **1** liegen um 40 cm^{-1} unter denen des partiell hydrierten Produktes **13**. Das deutet auf eine Einbeziehung der Amidgruppe in das Konjugationssystem von **1**, wie sie durch die Grenzformel **A** symbolisiert ist. Die νCO -Banden der entsprechenden Pyrrolizine **2a** und **5** unterscheiden sich hingegen nur wenig, so daß man annehmen kann, daß die dem nicht stabilisierten Pentalen entsprechende Grenzformel **B** den Bindungszustand in den Pyrrolizin-3-onen nicht richtig wiedergibt.

In die gleiche Richtung weisen die NMR-Spektren: in den 3a-Azaazulen-4-onen bewirkt die Wechselwirkung der Amidgruppe mit dem restlichen Resonanzsystem, wie ein Vergleich der Verbindungen **1a** und **13** zeigt, eine diamagnetische Verschiebung des Signals von 3-H um $\sim 1\text{ ppm}$ nach tieferem Feld.

Die geringe Konvergenz der vicinalen Kopplungskonstanten bei den Siebenring-Protonen der 3a-Azaazulenderivate **1a** und **15** deutet auf eine Bindungslokalisierung, wie sie schon beim Tropon gefunden wurde²⁾. $J_{6,7}$ (8 Hz in **1a** und **15**) entspricht der Kopplungskonstanten an der formalen Einfachbindung des planaren Tropons ($J = 8.3\text{ Hz}$) und ist deutlich größer als im nicht planaren Cycloheptatrien ($J = 5.5\text{ Hz}$ ¹⁷⁾).

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Pyrrolprotonen des Pyrrolizin-3-ons **2a** mit denen des Lactams **5** und anderer Pyrrolizine¹⁸⁾ zeigt, daß das Pyrrolsystem in **2** vom restlichen Molekülteil nur wenig beeinflusst wird. Wichtig ist ferner die Kopplungskonstante $J_{1,2} = 6\text{ Hz}$ in **2a**, die auf eine lokalisierte Doppelbindung weist¹⁹⁾.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die Resonanzenergien der 3a-Azaazulenderivate **1** und **15** zwar die Spannungsenergie für das planare Ringsystem²⁰⁾ übertreffen, nicht jedoch für eine vollständige Bindungsdelokalisierung ausreichen. Eine Erniedrigung der für die Ladungstrennung in **A** erforderlichen Energie durch die „Amidgruppe“ kann mit den vorliegenden Daten nicht bewiesen werden.

Die Ladungstrennung entfällt in den protonierten Produkten, so daß für sie eine stärkere Bindungsdelokalisierung erwartet werden kann^{2, 21)}. Ebenso wie die bereits in der Literatur beschriebenen 3a-Azaazulenone **6**⁹⁻¹¹⁾, **7**⁹⁾, **8**¹³⁾ und **9**¹³⁾ lösen sich die 3a-Azaazulen-4-one **1** in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung stark farbiger Salze, für die wir die Struktur **16** vorschlagen.

Ein Vergleich der NMR-Spektren der Verbindung **1b** in Schwefelkohlenstoff und salzsäure-gesättigter Trifluoressigsäure zeigt, daß unter dem Einfluß der Salzbildung eine diamagnetische Verschiebung der Protonensignale stattfindet. Die Zuordnung

¹⁷⁾ H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch. **22B**, 389 (1967).

¹⁸⁾ W. Flitsch, R. Heidhues und H. Paulsen, Tetrahedron Lett. **1968**, 1181.

¹⁹⁾ A. J. Jones, Rev. Pure Appl. Chem. (Aust.) **18**, 253 (1968), und zwar S. 269.

²⁰⁾ Die Ringspannung des Azulens wurde mit Hilfe eines von H. J. Douben entwickelten Verfahrens zu 12.41 kcal berechnet: L. J. Schaad und B. A. Hess, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3068 (1972). M. J. S. Dewar bestimmte sie durch einen Vergleich der nach einer SCF LCAO MO-Methode unter Verwendung der Pople-Approximation berechneten Bildungswärme mit dem experimentell ermittelten Wert zu 6.5 kcal: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, S. 168, Mc Graw-Hill, Inc., New York 1969.

²¹⁾ Weitere Beispiele finden sich in dem Übersichtsartikel von P. J. Garratt und M. V. Sargent in Nonbenzenoid Aromatics, herausgegeben von J. P. Snyder, Bd. II, Kap. 4, Academic Press, New York 1971.

dieser Spektren sowie eine exaktere Bestimmung der Kopplungskonstanten der Verbindungen **1** erfordern ausführlichere NMR-spektroskopische Untersuchungen, mit denen wir beschäftigt sind.

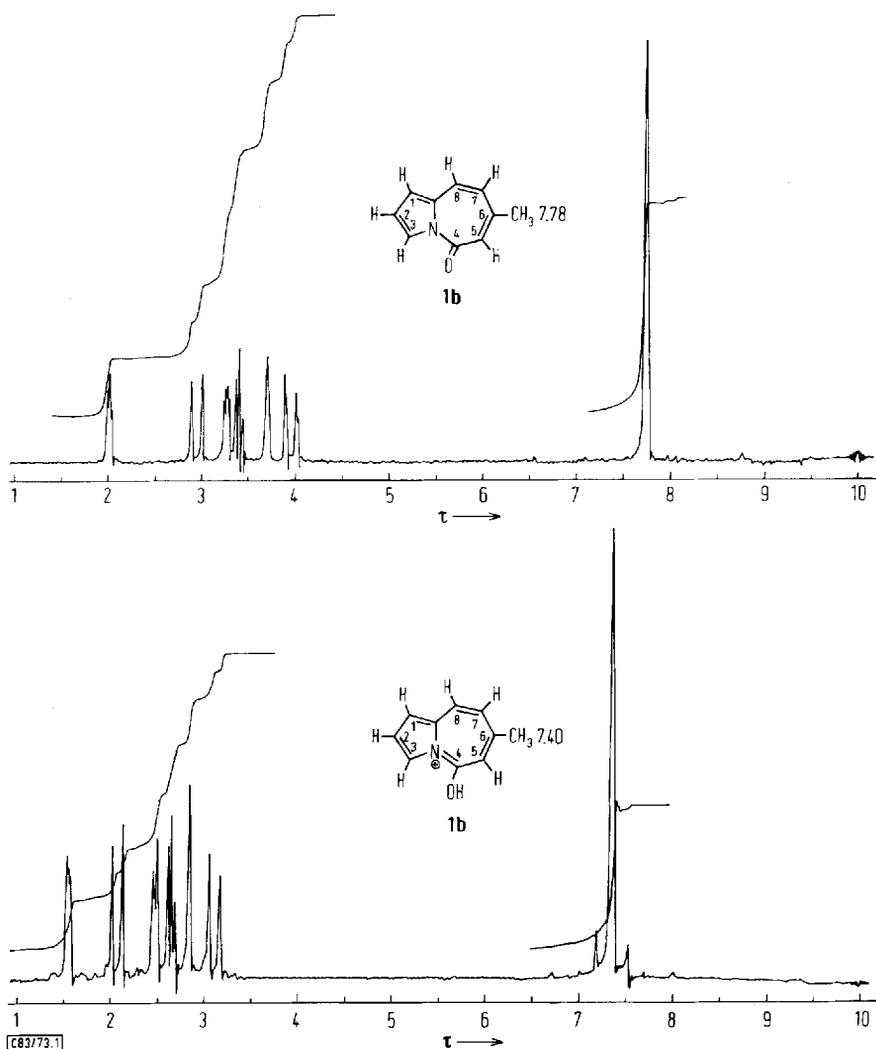


Abb. NMR-Spektrum von **1b**. a) in CS₂ b) in CF₃CO₂H

Wir haben der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für eine Chemikalienspende, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Wenn Substanzen chromatographisch getrennt wurden, ist der dünnschichtchromatographisch ermittelte R_F -Wert angegeben, der sich auf das Fließmittel bezieht, welches auch bei der Chromatographie verwendet wurde.

5-(2-Pyrrolyl)-2,4-pentadiensäure-methylester (**10a**) und 3-(Methoxycarbonylmethyl)-3H-pyrrolizin/5-(Methoxycarbonylmethyl)-3H-pyrrolizin (**11/11a**): Eine Lösung von 1.0 g Pyrrol-2-aldehyd und 3.6 g (3-Methoxycarbonyl-2-propenyliden)triphenylphosphoran in 30 ml absol. Benzol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende braune Öl mit Benzol/Benzin/Essigester (1 : 1 : 1) an Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1 (R_F 0.50): 0.35 g (20%) **11/11a**, destilliert im Kugelrohr bei 75°C/0.2 Torr, gelbes Öl.

$C_{10}H_{11}NO_2$ (177.2) Ber. C 67.83 H 6.26 N 7.96 Gef. C 67.62 H 6.16 N 7.34

IR: 1735 (s), 1610 (w), 1460 (m), 1440 cm^{-1} (m). — MS: m/e 177 (100%), 118 (95%), 117 (50%), 104 (90%), 94 (40%).

Fraktion 2 (R_F 0.40): 0.80 g (45%) **10a**, Schmp. 127–130°C aus Benzin.

$C_{10}H_{11}NO_2$ (177.2) Ber. C 67.83 H 6.26 N 7.96 Gef. C 67.81 H 6.22 N 7.91

IR (KBr): 3330 (s), 2945 (w), 1685 (s), 1603 (s), 1139 cm^{-1} (m). — NMR ($CDCl_3$): τ 2.57 m (1), 3.3–3.5 m (1), 3.6–3.8 m (2), 3.13 q (1), 3.43 q (1), 4.17 q (1), 6.26 s (3); $J_{\alpha,\beta} = 15$, $J_{\gamma,\delta} = 15$ Hz. — MS: m/e 177 (75%), 146 (60%), 118 (100%), 91 (5%).

3a-Azaazulen-4-on (**1a**): Eine Lösung von 0.50 g **10a** in 50 ml absol. Toluol wurde mit 0.12 g Natriumhydrid 3 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösung i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzol/Benzin/Essigester (2 : 5 : 1) chromatographiert. 0.17 g (41%) vom Schmp. 49–51°C aus Benzol.

C_9H_7NO (145.1) Ber. C 74.39 H 4.85 N 9.64 Gef. C 73.71 H 4.91 N 9.56

IR (KBr): 2915 (w), 1652 (s), 1613 (s), 1405 (m), 1305 cm^{-1} (m). — NMR (CS_2): τ 1.95 t (1), 2.83 d (1), 3.03 m (1), 3.2 q (1), 3.32 t (1), 3.66 d (1), 3.85 q (1). — MS: m/e 145 M^+ (100%), 117 (90%), 104 (5%), 90 (80%).

6-Methyl-3a-azaazulen-4-on (**1b**) und 3-Methyl-5-(2-pyrrolyl)-2,4-pentadiensäure-äthylester (**10b**): 1.2 g 4-(2-Pyrrolyl)-3-buten-2-on (**12a**) und 6 g (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran wurden in 50 ml absol. Xylol 7 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzin/Benzol/Essigester (5 : 2 : 1) chromatographiert.

Fraktion 1 (R_F 0.5) (Ehrlich-Reaktion grün): 0.30 g (20%) **1b**, Schmp. 41–43°C aus Benzin.

$C_{10}H_9NO$ (159.1) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.16 H 5.85 N 8.55

IR (KBr): 3154 (m), 1655 (s), 1620 (s), 1415 (s), 1180 cm^{-1} (m). — NMR (CS_2): τ 2.03 t (1), 2.96 d (1), 3.28 q (1), 3.41 t (1), 3.70 s (1), 3.96 q (1), 7.78 s (3). — MS: m/e 159 M^+ (80%), 129 (100%), 102 (15%), 66 (20%), 63 (20%), 51 (20%), 39 (40%).

Fraktion 2 (R_F 0.4) (Ehrlich-Reaktion blau): 0.30 g (15%) **10b**, Schmp. 109–111°C aus Benzin.

$C_{12}H_{15}NO_2$ (205.1) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82 Gef. C 70.20 H 7.41 N 6.79

IR (KBr): 3520 (s), 1700 (s), 1620 cm^{-1} (s). — NMR ($CDCl_3$): τ 3.15 m (1), 3.5–3.75 m (2), 3.15 d (1), 3.60 d (1), 4.18 s (1), 7.60 s (3), 5.78 q (2), 8.70 t (3). — MS: m/e 205 (45%), 160 (25%), 132 (100%), 117 (40%), 80 (10%).

6-Phenyl-3a-azaazulen-4-on (**1c**): 2 g Phenyl[2-(2-pyrrolyl)vinyl]keton¹⁵⁾ (**12b**) und 7 g (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran wurden in 100 ml absol. Xylol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Benzin/Benzol/Essigester (5 : 2 : 1) chromatographiert. 0.07 g (3.5%), Schmp. 81–83°C aus Petroläther.

$C_{15}H_{11}NO$ (221.2) Ber. C 81.43 H 5.01 N 6.33 Gef. C 81.36 H 5.04 N 6.23

IR (KBr): 3135 (m), 1645 (s), 1610 (s), 1416 (s), 1175 (m), 1112 (m), 765 (s), 700 cm^{-1} (s). — NMR (CS_2): τ 1.92 t (1), 2.80 d (1), 2.50–2.90 m (5), 3.46 d (1), 3.21 q (1), 3.60 q (1), 3.38 t (1). — MS: *m/e* 221 (100%), 193 (90%), 165 (27%).

5-(2-Pyrrolyl)valeriansäure-methylester (**14**): 0.35 g **10a** wurden in 20 ml Äther unter Normaldruck an Pd/C hydriert (H_2 -Aufnahme 90 ml). Die farblose Lösung wurde i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Benzol/Äther (2 : 3) chromatographiert: 0.30 g (75%), Schmp. 33–35°C aus Benzin.

$C_{10}H_{15}NO_2$ (181.2) Ber. C 66.29 H 8.28 N 7.73 Gef. C 65.51 H 8.32 N 7.53

IR (KBr): 3360 (s), 2920 (w), 1712 (s), 1173 cm^{-1} (m). — NMR (CS_2): τ 3.6 q (1), 4.1–4.4 m (2), 6.4 s (3), 7.35–7.95 m (4), 8.3–8.6 m (4). — MS: *m/e* 181 (20%), 150 (10%), 106 (8%), 94 (15%), 80 (100%).

5,6,7,8-Tetrahydro-3a-azaazulen-4-on (**13**): Zu einer Lösung von 0.35 g **14** in 30 ml absol. Toluol wurden unter Rühren 0.50 g Natriumhydrid gegeben, anschließend wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. 0.050 g (25%) **13**, destilliert im Kugelrohr bei 65°C/0.1 Torr.

$C_9H_{11}NO$ (149.2) Ber. C 72.48 H 7.38 N 9.39 Gef. C 71.76 H 7.49 N 9.27

IR (NaCl): 2935 (s), 1700 (s), 1345 (s), 1295 cm^{-1} (s). — NMR (CS_2): τ 2.80 q (1), 3.9–4.2 m (2), 7.0–7.4 m (4), 8.0–8.3 m (4). — MS: *m/e* 149 M^+ (70%), 120 (20%), 93 (100%), 80 (95%), 39 (35%).

4-(Cyanmethylen)-3a-aza-4H-azulen (**15a**): 0.30 g 3a-Azaazulen-4-on (**1a**) und 0.6 g (Cyanmethylen)triphenylphosphoran¹⁶⁾ wurden unter N_2 12 h auf 140°C erhitzt, dann wurde das Reaktionsprodukt in Äther (30 ml) aufgenommen, vom Rückstand abfiltriert, eingedampft und an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert: 0.11 g (33%) vom Schmp. 96–97°C aus Benzin, gelbe Nadeln.

$C_{11}H_8N_2$ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.30 H 4.97 N 16.68

IR (KBr): 2200 (s), 1635 (m), 1580 (s), 1525 (m), 1270 cm^{-1} (s). — NMR ($CDCl_3$): τ 2.80 t (1), 3.15 d (1), 3.10 d (1), 3.25–3.38 m (2), 3.56 q (1), 4.00 q (1), 4.80 s (1). — MS: *m/e* 168 M^+ (100%), 142 (20%), 141 (10%), 140 (10%), 129 (3%), 114 (5%), 104 (5%).

4-(Äthoxycarbonylmethylen)-3a-aza-4H-azulen (**15b**): 0.15 g **1a** und 0.35 g (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran wurden unter Stickstoff 12 h bei 140°C geschmolzen. Anschließend wurde in $CHCl_3$ aufgenommen, von Zersetzungsprodukten abfiltriert und an Kieselgel mit $CHCl_3$ chromatographiert. 0.02 g (10%) gelbes Öl, das sich an der Luft schnell verfärbt.

IR: 1740 (s), 1580 (m), 1260 cm^{-1} (s). — NMR (CS_2): τ 1.96 d (1), 2.73 t (1), 3.28 d (1), 3.45–3.55 m (2), 3.62 q (1), 4.05 q (1), 4.17 s (1), 5.90 q (2), 8.75 t (3).