

Zur Chemie der Cycl[4.3.2]azine

Wilhelm Flitsch*, Annelie Gurke und Bernhard Müter

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

Eingegangen am 6. März 1975

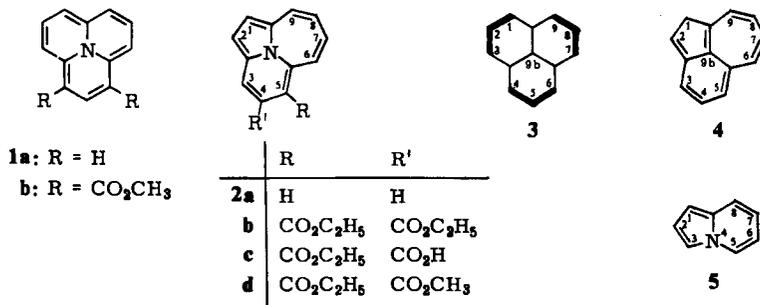
Die Synthesen von 3,4-Dioxo-3,4-dihydrocycl[4.3.2]azin-5-carbonitril (**6**) und Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester (**2b**) werden beschrieben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Esters **2b** werden sowohl durch den 12π -Elektronenperimeter, als auch durch die Topologie des Moleküls bestimmt.

On the Chemistry of Cycl[4.3.2]azines

The synthesis of 3,4-dioxo-3,4-dihydrocycl[4.3.2]azine-5-carbonitril (**6**) and diethyl cycl[4.3.2]azine-4,5-dicarboxylate (**2b**) is described. The chemical and physical properties of **2b** depend on the 12π -electron perimeter and the topology of the molecule.

Vor einigen Jahren synthetisierten *Farquhar* und *Leaver*¹⁾ die Cycl[3.3.3]azine **1** und zeigten, daß ihre Eigenschaften entgegen früheren Erwartungen in starkem Maße durch den 12π -Elektronenperimeter bestimmt werden: Im NMR-Spektrum des sehr instabilen **1a** finden sich die Signale für Ringprotonen bei ungewöhnlich hohem Feld. Bemerkenswert ist ferner die starke Abhängigkeit der Protonenresonanzen von Ringsubstituenten, die bei einem Vergleich von **1a** und **b** deutlich wird.

Der Einfluß der Überbrückung auf die Eigenschaften der Cyclazine mit 12π -Elektronenperimetern ist am Beispiel der symmetrisch überbrückten Cycl[3.3.3]azine schwer zu erkennen. Er sollte bei den perimeteranalogen Cycl[4.3.2]azinen **2** deutlicher zutage treten, da diese im Unterschied zu den *Leaverschen* Verbindungen nicht alternierend sind und ein resonanzstabilisiertes Indolizin-Teilsystem besitzen.



¹⁾ D. Farquhar und D. Leaver, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 24; F. Gerson, J. Joachimowicz und D. Leaver, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6702 (1973).

Die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Topologie der Verknüpfung sei am Beispiel der carbocyclischen Analogen Phenalen (3) und Benz[*cd*]azulen (4) erläutert. Beide Systeme besitzen ein nichtbindendes MO²⁾. Sie bilden daher Anionen, Kationen und Radikale vergleichbarer Stabilität^{3, 4)}. Die Verteilung der Ladung und Bindungsordnungen in den Ionen 3 ist nach HMO-Rechnungen für Anion und Kation gleich und wird durch die Symmetrie des Moleküls bestimmt^{2a)}; Positive beziehungsweise negative Ladungen finden sich, wie die NMR-Spektren belegen³⁾, bevorzugt in den Positionen 1, 3, 4, 6, 7 und 9. Die Bindungen der Phenalen-Ionen lassen sich zu drei Gruppen gleicher Bindungsordnung zusammenfassen. Dies ist in der Formel 3 schematisch dargestellt.

Beim Benz[*cd*]azulen (4)^{2b)} hingegen ist die Ladungsverteilung und Bindungsordnung im Anion und Kation unterschiedlich: Im 4-Kation ist der Siebenring bindungsdelokalisiert und enthält den größten Anteil der positiven Ladung. Im 4-Anion hingegen sind die Bindungen des Siebenringes lokalisiert; der Hauptanteil der negativen Ladung findet sich im bindungsdelokalisiertem Fünf- und Sechsring.

Sollten die Eigenschaften der Cyclazine 2 wie die des isoelektronischen Anions von 4 durch die Topologie des π -Systems bestimmt werden, so wäre eine partielle Delokalisierung die Folge. Cycl[4.3.2]azine 2 entsprächen dann butadienüberbrückten Indolizinen. Diese Erwartung wird durch SCF-Rechnungen gestützt, die an 2a durchgeführt wurden⁵⁾. In Tab. 1 sind die Bindungsordnungen des 4-Anions, des Cycl[4.3.2]azins 2a und des Indolizins (5) so zusammengefaßt, daß einander entsprechende Bindungen sich in der gleichen Spalte befinden.

Tab. 1. Bindungsordnungen

	1-2	2-2a	2a-3	3-4	4-5	5-5a	5a-6	6-7
4 ^{⊖ 2b)}	0.664	0.559	0.503	0.731	0.594	0.640	0.427	0.783
2a ⁵⁾	0.628	0.687	0.358	0.878	0.391	0.838	0.224	0.943
	1-2	1-8a	8-8a	7-8	6-7	5-6		
5 ⁵⁾	0.633	0.671	0.393	0.857	0.425	0.846		
	7-8	8-9	9-9a	1-9a	2a-9b	5a-9b	9a-9b	
4 ^{⊖ 2b)}	0.507	0.754	0.490	0.598	0.540	0.536	0.462	
2a ⁵⁾	0.244	0.939	0.239	0.694	0.461	0.387	0.507	
				2-3	4-8a	4-5	3-4	
5 ⁵⁾				0.717	0.463	0.398	0.508	

²⁾ A. Streitwieser und J. I. Braumann, Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Pergamon Press, N. Y. 1965. — ^{2a)} Phenalen, S. 272. — ^{2b)} Benz[*cd*]azulen, S. 267.

³⁾ Phenalen: D. H. Reid, Quart. Rev. 19, 274 (1965); NMR-Spektren der Ionen: H. Prinzbach, V. Freudenberg und U. Scheidegger, Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967); ESR-Spektrum: F. Gerson, ebenda 49, 1463 (1966).

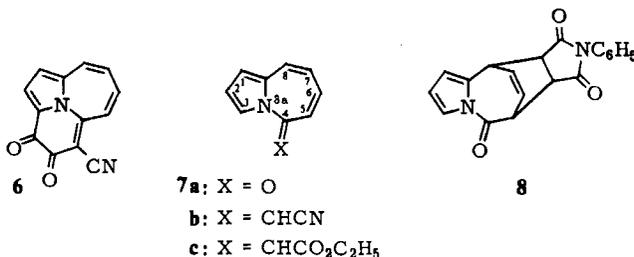
⁴⁾ Benz[*cd*]azulene: K. Hafner und H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 95 (1963); K. Hafner und W. Rieper, Angew. Chem. 82, 218 (1970); V. Boekelheide und C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3950 (1966).

⁵⁾ R. Kuhrke, Staatsarbeit, Univ. Münster 1973. Wir danken Herrn Prof. Klessinger für die Betreuung dieser Untersuchungen.

Um den Einfluß der Symmetrie auf die Eigenschaften von Cyclazinen mit 12π -Perimetern zu ermitteln, haben wir begonnen, Cycl[4.3.2]azine zu synthetisieren. Im folgenden wird über die Darstellung der Derivate **2b** und **6** berichtet und anhand der Eigenschaften des Diesters **2b** eine Beantwortung der beschriebenen Fragen versucht.

Synthesen

Ausgangsprodukte sind die 3a-Azaazulenderivate **7a** und **b**, deren Darstellung früher beschrieben wurde⁶⁾. In Anlehnung an die Synthese des Cycl[3.3.3]azins **1b**¹⁾ haben wir zunächst aktivierte Acetylderivate mit 4-Cyanmethylen-3a-azaazulen (**7b**) umgesetzt in der Hoffnung, durch Cycloaddition und nachfolgende Dehydrierung 5-Cyancycl[4.3.2]-azin-Derivate zu erhalten. **7b** reagiert jedoch nicht mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester. Mit Propiolsäure-äthylester entstehen in sehr geringen Ausbeuten zwei Reaktionsprodukte, die chromatographisch getrennt wurden. In den Massenspektren beider Verbindungen beobachtet man neben dem für ein 1:1-Addukt erwarteten Molekülpeak das Fragment **7b**, was den Schluß nahelegt, daß anstelle der erwarteten Reaktion eine Cycloaddition am Siebenring stattgefunden hat.



Die Eignung der 3a-Azaazulen-Derivate zu Cycloadditionen erkennt man bei der Umsetzung von **7a** mit *N*-Phenylmaleinimid, die bei 140°C in guten Ausbeuten zum Addukt **8** führt⁷⁾. Im Massenspektrum von **8** weist ein intensives Fragment $m/e = 145$ wiederum auf eine Retro-Diels-Alder-Reaktion. Diese findet auch beim Erhitzen von **8** auf 200°C statt. Massen-, NMR- und IR-Spektrum von **8** sind mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung⁸⁾. Über eine analoge Umsetzung des *N*-Phenylmaleinimids mit **2b** wird unten berichtet.

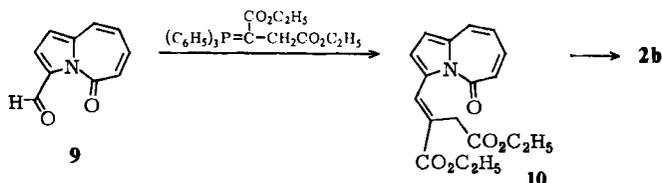
Da wir am 4-Cyanmethylene-3a-azaazulen (**7b**) die angestrebten Cycloadditionen nicht erreichen konnten, haben wir eine Cyclisierung mit Oxalylchlorid versucht. In Benzol entsteht bei Raumtemperatur in 10proz. Ausbeute das 3,4-Dioxo-3,4-dihydrocycl[4.3.2]-azin-5-carbonitril (**6**). Die Struktur der Verbindung wird durch die Analyse und die spektroskopischen Eigenschaften bewiesen⁹⁾. **6** ist in nahezu allen Solventien sehr schwer löslich. Es löst sich mit tieferer Farbe in Trifluoressigsäure und kann aus dieser Lösung durch Aufarbeitung mit Wasser unverändert zurückerhalten werden.

⁶⁾ W. Flitsch, B. Mütter und U. Wolf, Chem. Ber. **106**, 1993 (1973).

⁷⁾ Bei der analogen Umsetzung von **7b** mit *N*-Phenylmaleinimid haben wir nur Zersetzung beobachtet.

⁸⁾ Ausführliche Angaben finden sich im experimentellen Teil.

Die geringe Ausbeute und die schlechte Löslichkeit ließen eine Synthese von Cycl[4.3.2]azinen aus **6** wenig reizvoll erscheinen. Wir suchten daher nach einer neuen Synthesemöglichkeit und haben das Cycl[4.3.2]azin-Derivat **2b** schließlich auf folgendem Wege erhalten⁹⁾:



Die Vilsmeier-Reaktion am 3a-Aza-4-azulenon (**7a**) führte zum Aldehyd **9**. In dessen NMR-Spektrum findet sich das Aldehyd-Signal wegen der entschirmenden Wirkung der benachbarten Carbonylgruppe bei tiefem Feld ($\delta = 10.60$ ppm; 2-Pyrroloaldehyd: $\delta = 9.35$ ppm). Die Stellung der Aldehydgruppe wird ferner durch die Signale für die beiden Pyrrol-Protonen (7.36 und 6.72 ppm) bewiesen, die eine Kopplungskonstante von 4.0 Hz aufweisen. Die Signale der Siebenringprotonen in **9** sind gegenüber denen der Ausgangsverbindung **7a** nur unwesentlich verändert. **9** reagiert mit [1,2-Bis(äthoxycarbonyl)äthyliden]triphenylphosphoran¹⁰⁾ zum (4-Oxo-4H-3a-aza-3-azulenylmethyl)bernsteinsäure-diäthylester (**10**), welcher als helles, sich an der Luft schnell bräunendes Öl anfällt.

Erhitzen von **10** mit Pyridin/Piperidin (10:1) führt in 51proz. Ausbeute zum Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester (**2b**), der in tiefschwarz glänzenden Nadeln kristallisiert. Nebenprodukt ist das Dimere **13**.

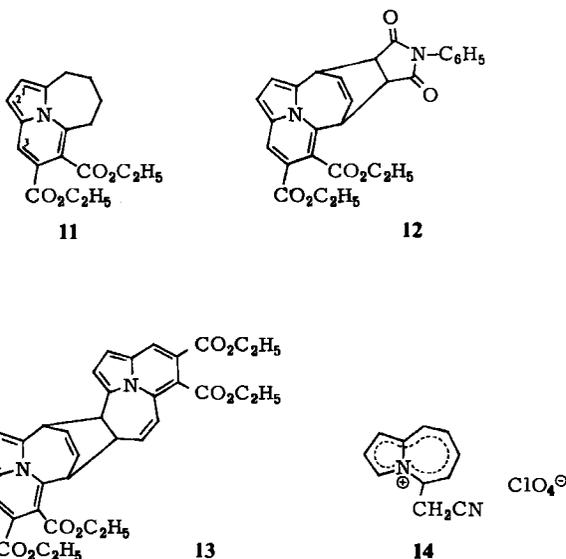
Reaktionen des Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylesters (**2b**)

1. **2b** verhält sich wie ein butadienüberbrücktes Indolizin: Die Hydrierung zum Tetrahydroderivat **11** gelingt mit Palladium auf Aktivkohle. Im NMR-Spektrum von **11** finden sich Signale für Indolizinprotonen als Singulets bei $\delta = 6.34$ (2H) und 7.66 ppm, die der Siebenringprotonen bei 2.2–1.9 und 3.3–2.9 ppm. Mit *N*-Phenylmaleinimid reagiert **2b** wie schon **7a** unter Cycloaddition am Siebenring. Die Indolizinprotonen von **12** zeigen im NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 7.95$, 6.69 und 6.56 ppm. Im Massenspektrum ist ein intensives Signal der Masse $m/e = 311$ charakteristisch, welches wie schon bei **8** auf die Abspaltung von *N*-Phenylmaleinimid deutet.

Eine intermolekulare Dimerisierung von **2b** beobachtet man schon bei der Cyclisierung von **10**. Die Reaktion verläuft in 62proz. Ausbeute beim Erhitzen von **2b** in Toluol auf 130°C. Das Dimere enthält zwei unveränderte Indolizinringe: im NMR-Spektrum finden sich zwei Singulets bei $\delta = 8.00$ und 7.78 sowie zwei Dublettpaare bei 6.56/6.26 und 6.15/5.64 ppm, deren Bezug durch Doppelresonanzversuche bewiesen werden konnte. Das intensivste Signal des Massenspektrums zeigt eine Fragmentierung des Moleküls in zwei Bruchstücke gleicher Masse.

⁹⁾ Vorläufige Mitteilung eines Teils der Versuche: W. Flitsch und B. Mütter, *Angew. Chem.* **85**, 543 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 501 (1973).

¹⁰⁾ H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **94**, 1331 (1961).



Es hat also eine intermolekulare Cycloaddition an den Siebenringen zweier Moleküle **2b** stattgefunden, wobei das eine Molekül als Dien, das zweite als Dienophil reagierte. Zur Veranschaulichung ist die Formel **13** eines der möglichen Reaktionsprodukte angegeben. Jedoch können vor allem wegen der Komplexität des NMR-Spektrums im Augenblick keine weitergehenden Aussagen zur Struktur der Verbindung gemacht werden.

2. Die Estergruppen in **2b** zeigen unterschiedliche Eigenschaften: Mit wasserhaltiger methanolischer Kalilauge entsteht die Estersäure **2c**. Im IR-Spektrum von **2b** finden sich zwei CO-Valenzschwingungsbanden bei 1710 und 1730, in der Estersäure **2c** bei 1675 und 1730 cm^{-1} . Es ist also die Estergruppe in **2b** hydrolysiert worden, deren CO-Valenzschwingungsbande bei niedrigeren Wellenzahlen liegt. Am Molekülmodell erkennt man, daß die 5-ständige Estergruppe sich nicht spannungsfrei planar zum Ringsystem stellen kann. Das hat eine verminderte Wechselwirkung zu den Ring- π -Elektronen zur Folge, die sich in der erhöhten CO-Valenzschwingungsbande bei 1730 cm^{-1} zu erkennen gibt. Man erkennt ferner, daß die 5-ständige Estergruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff sterisch gehindert ist, so daß der Estersäure die Struktur **2c** zukommt.

Analog verläuft die Umsetzung von **2b** mit Methanol in Gegenwart von Natriummethylat, die ausschließlich zum gemischten Ester **2d** führt.

3. Wie stark beeinflussen die Estergruppen die Eigenschaften von **2b**? Eine Decarboxylierung von **2c** ist uns nicht gelungen. Wir haben unter den verschiedenen Bedingungen nur Zersetzung beobachtet. Daher wurde versucht, die Estergruppen von **2b** mit LiAlH_4 zu reduzieren. Jedoch entstanden auch hier unter den verschiedensten Bedingungen nur unlösliche Produkte, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Es ist daher möglich, daß die Stabilität von **2b** ebenso wie die von **1b**¹⁾ durch die Estergruppen wesentlich erhöht

wird. Ein Angriff des Reduktionsmittels an den Ringdoppelbindungen von **2b** ist wenig wahrscheinlich, da Indolizin-Estergruppen durch LiAlH_4 leicht reduziert werden können¹¹⁾.

NMR-Spektrum von **2b**

Die Bestimmung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Ringprotonen wird durch die Signale der Methylenprotonen der Estergruppen empfindlich gestört. Der Solvenseinfluß auf die chemischen Verschiebungen ist nicht sehr groß⁸⁾. Da die störenden Überlappungen in Hexadeuteriobenzol am geringsten sind, haben wir das NMR-Spektrum von **2b** in C_6D_6 -Lösung gemessen und die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten durch Computersimulation¹²⁾ ermittelt (Tab. 2).

Tab. 2. NMR-Spektren¹²⁾(δ -Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard)

	1-H	2-H	3-H	6-H	7-H	8-H	9-H	Solvens
2b	4.92	5.02	6.00	3.97	3.65	3.36	4.06	C_6D_6
2b	5.07	5.18	6.00	Multipllett 3.45–4.48				CS_2
11	6.34	6.34	7.66	Multipletts 2.9–3.3 und 1.9–2.2				CS_2
				5-H	6-H	7-H	8-H	
7b	6.70	6.67	7.24	6.95	6.53	6.05	6.87	CDCl_3
7c	Multipllett 6.45–6.55			8.04	6.38	5.95	6.72	CS_2
	Kopplungskonstanten (Hz)						Solvens	
	$J_{1,2}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$	$J_{7,9}$	$J_{8,9}$		
2b	4.25	13.0	0.8	7.2	1.0	11.9	C_6D_6	
		$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$		
7b	4.47	12.49	0.40	8.01	1.13	11.16	CDCl_3	
14	5.02	10.03	0.21	9.86	1.29	9.83	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	

Die Kopplungskonstanten der Siebenringprotonen von **2b** zeigen, daß der Siebenring weitgehend planar ist¹³⁾. Ein Vergleich mit den Kopplungskonstanten von **7b** und **14** läßt die Bindungslokalisierung im Siebenring erkennen, die den theoretischen Erwartungen entspricht.

Die Signale für die Ringprotonen finden sich trotz der elektronenziehenden Estergruppen bei hohem Feld. Das Ausmaß der paramagnetischen Verschiebung läßt sich durch einen Vergleich der NMR-Spektren der Verbindungen **2b**, **7c** und **11** abschätzen. Die Signale

¹¹⁾ G. Jones und J. Stanger, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 901.

¹²⁾ W. Flitsch und F. Kappenberg, unveröffentlichte Versuche. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms LAOCOON III: S. Castellano und A. A. Bothner-By, *Computer Programs for Chemistry*, Vol. I., S. 10–53, W. A. Benjamin Inc., New York 1968.

¹³⁾ Man vergleiche dazu die Diskussion der Frage der Planarität des Siebenringes in den Verbindungen **7**⁶⁾.

der Protonen des Indolizinteils von **2b** sind gegenüber den entsprechenden Signalen der Standardverbindungen **7c** und **11** um 1.7 ppm nach höherem Feld verschoben. Die paramagnetische Verschiebung der Signale der Siebenringprotonen ist größer als 2.7 ppm, da die π -Elektronen im Siebenring von **7b** und **c** nicht völlig delokalisiert sind^{6,12}). Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von **2b** lassen sich am einfachsten durch die Wirkung zweier Ringströme deuten: dem paratropen Einfluß des 12π -Elektronenperimeters überlagert sich der diatrophe Einfluß des Indolizinteils, so daß die Paratropie im Siebenring am größten ist. In ähnlicher Weise lassen sich die NMR-Spektren kondensierter nichtalternierender carbocyclischer π -Systeme erklären¹⁴).

Zusammenfassung

Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester (**2b**) ist, wie die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen zeigen, ein butadienüberbrücktes Indolizin mit $4n\pi$ -Perimeter. Ein Vergleich des UV-Spektrums mit dem des perimeteranalogen [13.14]Diazapyracen-3,8-dicarbonitrils¹⁵) sowie die mutmaßliche Instabilität von **2a** weisen auf die Bedeutung des Perimeters für die Eigenschaften der Verbindung, während die Kopplungskonstanten, die katalytische Hydrierung und die Cycloadditionen **2b** als butadienüberbrücktes Indolizin ausweisen.

Die Arbeiten *Leavers*¹¹) über Cycl[3.3.3]azine **1** beweisen einen starken Einfluß der Estergruppen auf die Eigenschaften des π -Elektronensystems. Ein ähnlicher Einfluß ist bei **2b** wahrscheinlich. Es ist daher nicht statthaft, von den Eigenschaften dieser Verbindung auf die des unsubstituierten Cyclazins **2a** zu schließen. Mit der Darstellung von Verbindungen, die diesen Schluß zulassen, sind wir beschäftigt.

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

Experimenteller Teil

Umsetzung von (4*H*-3*a*-Aza-4-azulenyliden)acetonitril (**7b**) mit Propiolsäure-äthylester: 50 mg **7b**⁶) wurden mit 0.10 ml Propiolsäure-äthylester in 2 ml Nitrobenzol unter Stickstoff 1 h auf 220 °C erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und mit Äther/Petroläther (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Es wurden geringe Mengen zweier Produkte erhalten, die dünn-schichtchromatographisch im gleichen Fließmittel die R_F -Werte 0.30 und 0.25 zeigten und mit Ehrlichs Reagenz in der Hitze rot anfärbten. Im Massenspektrum beider Verbindungen war neben dem Molekülpeak $m/e = 266$ ein Fragment $m/e = 168$ nachweisbar.

4-Oxo-*N*-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-3*a*-aza-5,8-ätheno-6,7-azulendicarboximid (**8**): 0.15 g **7a**⁶) wurden mit 0.18 g *N*-Phenylmaleinimid in 2 ml Toluol im geschlossenen Rohr 12 h auf 160 °C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten feine farblose Nadeln. Ausb. 0.18 g (56%), Schmp. 228 bis 230 °C.

IR (NaCl): 1810 (CO) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.6 - 7.2$ ppm (m, 6H), 6.7 - 6.1 (m, 4H), 4.5 - 4.2 (m, 2H), 3.57 (s, 2H). — MS: $m/e = 318$ (62%, M⁺), 145 (100), 117 (48).

C₁₉H₁₄N₂O₃ (318.3) Ber. C 71.69 H 4.43 N 8.80 Gef. C 71.47 H 4.61 N 8.99

¹⁴) D. E. Jung, *Tetrahedron* **25**, 129 (1969).

¹⁵) W. Flitsch und H. Lerner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1677.

3,4-Dioxo-3,4-dihydrocycl[4.3.2]azin-5-carbonitril = *3,4-Dioxo-3,4-dihydro-9b-azabenz[cd]azulen-5-carbonitril* (**6**): 0.34 g **7b**⁶⁾ wurden in 50 ml absol. Benzol mit 0.29 g Oxalylchlorid versetzt. **6** kristallisierte über Nacht. Ausb. 0.04 g (10%). Es zersetzt sich oberhalb von 300°C ohne zu schmelzen. — IR (NaCl): 2220 (CN), 1660 (CO), 1645 (CO) cm⁻¹. — MS: *m/e* = 222 (30%, M⁺), 194 (100), 166 (20), 142 (14).

C₁₃H₆N₂O₂ (222.2) Ber. N 12.61 Gef. N 12.40

4-Oxo-4H-3a-aza-3-azulencarbaldehyd (**9**): Aus 8.0 g Phosphoroxchlorid und 4.5 g Dimethylformamid wurde in 100 ml absol. Äthylchlorid in der üblichen Weise der Vilsmeier-Komplex bereitet. Sodann wurde mit einer Lösung von 4.5 g *3a-Aza-4-azulenon* (**7a**)⁶⁾ in 100 ml absol. Äthylchlorid versetzt und 2.5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, 15 min aufgeköcht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. **9** wurde durch fünfmaliges Auskochen mit 200 ml Benzin kristallin erhalten. Ausb. 3.0 g (73%), Schmp. 112°C.

IR (NaCl): 1665 (CO), 1650 (CO), 1620 (CC) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.60 ppm (s, 1 H), 7.36 (d, 1 H, *J* = 4.0 Hz), 7.20 (d, 1 H, *J* = 11.0 Hz), 6.92 (q, 1 H, *J* = 12.5 Hz), 6.72 (d, 1 H, *J* = 4 Hz), 6.44 (d, 1 H), 6.35 (q, 1 H). — MS: *m/e* = 173 (90%, M⁺), 145 (36), 144 (32), 118 (12), 117 (100), 116 (30), 90 (45), 89 (44), 63 (27). — UV (Äthanol): λ_{max} nm (log ε) = 230 (4.33), 265 (4.10), 340 (4.17), 400 (3.63).

C₁₀H₇NO₂ (173.2) Ber. C 69.36 H 4.07 N 8.09 Gef. C 69.15 H 4.10 N 7.88

(4-Oxo-4H-3a-aza-3-azulenylmethyl)bernsteinsäure-diäthylester (**10**): 3.0 g **9** wurden mit 7.0 g [1,2-Bis(äthoxycarbonyl)äthyliden]triphenylphosphoran¹⁰⁾ in 50 ml absol. Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde eingedampft und an Kieselgel mit Essigester/Benzol/Benzin (3 : 1 : 1) chromatographiert. Das anfallende Öl konnte i. Vak. nicht unzersetzt destilliert werden.

IR (NaCl): 1735 (CO), 1710 (CO), 1670 (CO), 1632 (CO) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CS₂): δ = 8.24 ppm (s, 1 H), 7.3–5.8 (m, 6H), 4.12 (q, 2H), 4.04 (q, 2H), 3.38 (q, 2H), 1.26 (t, 3H), 1.20 (t, 3H). — MS: *m/e* = 329 (100%, M⁺), 284 (35), 283 (80), 256 (90), 255 (80), 228 (20), 183 (33), 182 (40), 154 (90). — UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 230 (4.32), 270 (4.22), 339 (4.22), 430 (3.70).

C₁₈H₁₉NO₅ (329.3) Ber. N 4.25 Gef. N 3.85

Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonensäure-diäthylester = *9b-Azabenz[cd]azulen-4,5-dicarbonensäure-diäthylester* (**2b**) und *Dimeres* **13**: 2.5 g **10** wurden in 60 ml Pyridin und 6 ml Piperidin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit dunkel. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Benzin/Essigester (1 : 1 : 1) chromatographiert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten:

Fraktion 1: R_F = 0.65, 1.2 g (51%) **2b**. Schmp. 87°C, schwarz-violette Nadeln (aus Benzin). — IR (NaCl): 1710 (CO), 1730 (CO) cm⁻¹.

¹H-NMR

Solvens	1-H	2-H	3-H	7-Ringprotonen
CS ₂	5.07	5.18	6.00	4.48–3.45
CDCl ₃	5.13	5.25	6.10	4.55–3.50
C ₆ D ₆	4.92	5.02	6.00	4.30–3.20
(CD ₃) ₂ CO	5.30	5.43	6.20	4.72–3.60

MS: $m/e = 312$ (20%, M^+), 311 (100), 283 (5), 266 (5), 238 (9), 237 (15), 209 (15), 166 (10), 165 (20), 155 (7), 154 (12), 153 (9), 152 (7), 129 (18), 101 (28). — UV (Äthanol): λ_{\max} nm (log ϵ) = 269 (4.30), 276 (4.38), 309 (4.02), 321 (3.98), 334 (3.64), 349 (3.59), 372 (3.29), 389 (2.64), 590 (2.45), 635 (2.45).

$C_{18}H_{17}NO_4$ (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50 Gef. C 69.33 H 5.42 N 4.40

Fraktion 2: $R_F = 0.50$, 0.5 g **13** (21%), Schmp. 139–140°C. Gelbe Drusen aus Benzin. — IR (NaCl): 1730 (CO), 1710 (CO) cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.00$ ppm (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 6.56 (d, 1H, $J = 4$ Hz), 6.26 (d, 1H), 6.15 (d, 1H, $J = 4$ Hz), 5.64 (d, 1H), 6.4–5.3 (m, 4H), 4.6–4.0 (m, 10H), 3.6–3.4 (m, 2H), 1.5–1.1 (m, 12H). — MS: $m/e = 622$ (1%, M^+), 577 (0.5), 312 (80), 311 (100), 283 (5), 266 (4), 254 (2), 238 (5), 237 (20), 209 (20), 166 (15), 165 (20), 153 (10).

Thermolyse von **2b**: 40 mg **2b** wurden in 0.5 ml Toluol unter Argon 6 h auf 130°C erhitzt. Eindampfen und Umkristallisation aus Benzin ergaben 25 mg **13** (62%, IR-Spektrenvergleich).

Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-5-äthylester-4-methylester = 9b-Azabenz[cd]azulen-4,5-dicarbonsäure-5-äthylester-4-methylester (**2d**): 155 mg **2b** wurden in 10 ml absol. Methanol in Gegenwart geringer Mengen Natriummethylat 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und aus Benzin umkristallisiert. 70 mg (50%), Schmp. 108–109°C.

IR (NaCl): 1720 (CO), 1715 (CO) cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.22$ ppm (s, 1H), 5.32 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 4.6–4.0 (m, 9H), 1.25 (t, 3H). — MS: $m/e = 298$ (20%, $M^+ + 1$), 297 (100, M^+), 268 (5), 252 (5), 225 (5), 209 (36), 166 (22), 165 (29), 153 (14).

$C_{17}H_{15}NO_4$ (297.3) Ber. N 4.71 Gef. N 4.79

Cycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-5-äthylester = 9b-Azabenz[cd]azulen-4,5-dicarbonsäure-5-äthylester (**2c**): 0.10 g **2b** wurde in einer Lösung von 0.25 g Kaliumhydroxid in 2.5 ml Wasser und 10 ml Methanol 1/2 h zum Sieden erhitzt. Sodann wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und die Ätherphase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen aus wenig Äthanol umkristallisiert: 60 mg (66%) schwarzviolette Nadeln, die sich oberhalb von 250°C zersetzen ohne zu schmelzen.

IR (NaCl): 1730 (CO), 1675 (CO) cm^{-1} . — MS: $m/e = 284$ (10%, $M^+ + 1$), 283 (50, M^+), 254 (10), 238 (50), 237 (85), 209 (35), 166 (63), 165 (100), 164 (48), 153 (32), 152 (31), 139 (29), 137 (35).

$C_{16}H_{13}NO_4$ (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 N 4.95 Gef. C 68.24 H 4.62 N 4.87

6,7,8,9-Tetrahydrocycl[4.3.2]azin-4,5-dicarbonsäure-diäthylester = 6,7,8,9-Tetrahydro-9b-azabenz[cd]azulen-4,5-dicarbonsäure-diäthylester (**11**): Die Hydrierung von 157 mg **2b** in 20 ml Äthanol an Pd/C führte bei Normaldruck und Raumtemp. zur Aufnahme von 4 Äquivalenten Wasserstoff (23.5 ml). Das Reaktionsprodukt ließ sich im Kugelrohr bei 0.2 Torr und 125°C destillieren. Ausb. nahezu quantitativ.

IR (NaCl): 1725 (CO), 1710 (CO) cm^{-1} . — 1H -NMR (CS_2): $\delta = 7.66$ ppm (s, 1H), 6.34 (s, 2H), 4.20 (q, 2H), 4.15 (q, 2H), 3.3–2.9 (m, 4H), 2.2–1.9 (m, 4H), 1.28 (t, 6H). — MS: $m/e = 316$ (15%, $M^+ + 1$), 315 (72, M^+), 168 (24), 141 (21). — UV (Äthanol): λ_{\max} nm (log ϵ) = 230 (4.24), 265 (4.34), 273 (4.40), 315 (3.66), 327 (3.80), 385 (3.80).

$C_{18}H_{21}NO_4$ (315.3) Ber. C 68.55 H 6.71 N 4.44 Gef. C 68.02 H 6.64 N 4.50

4,5-Bis(äthoxycarbonyl)-N-phenyl-6,7,8,9-tetrahydro-6,9-äthenocycl[4.3.2]azin-7,8-dicarboximid (**12**): 0.15 g **2b** wurden mit 0.080 g N-Phenylmaleinimid in 1 ml Toluol im geschlossenen Rohr unter Argon 1 h auf 150°C erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft und **12** aus Isopropylalkohol kristallin erhalten. Ausb. 0.050 g (22%), Schmp. 167–168°C.

IR (NaCl): 1725 (CO), 1710 (CO) cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.95$ ppm (s, 1H), 7.4–7.0 (m, 5H), 6.69 (d, 1H), 6.56 (d, 1H, $J = 4$ Hz), 6.4–5.7 (m, 2H), 4.7–4.0 (m, 6H), 3.60 (s, 2H), 1.6–1.1 (m, 6H). — MS: $m/e = 485$ (35%, $M^+ + 1$), 484 (100, M^+), 439 (10), 312 (24), 311 (100), 237 (30), 209 (25), 173 (60).

$C_{28}H_{24}N_2O_6$ (484.5) Ber. C 69.41 H 4.99 N 5.78 Gef. C 69.09 H 5.01 N 5.70