

Synthese und einige Eigenschaften von Aza[13]annulenen¹

Günther Frank und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 10. April 1975

Bei der Addition von Äthoxycarbonylnitren an $C_{12}H_{12}$ (1) entstehen vier Monoaddukte 2, 3, 4 und 5, von denen drei bei der Tieftemperaturphotolyse in Monocyclen übergehen. Aus 2 und 3 bildet sich das *N*-(Äthoxycarbonyl)aza[13]annulen (8), ausgehend von 4 fallen zwei konfigurationsisomere Aza[13]annulene (8) und (9) an. Ein Konfigurationsvorschlag kann nur für 9 und nicht für 8 gegeben werden. Mit Kalium-*tert*-butylat entsteht sowohl aus 8 als auch aus 9 das gleiche Aza[13]annulenyli-Anion (13), dessen Konfiguration eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum folgt. Mit Essigsäure wird 13 vom Ringinneren her am Stickstoffatom protoniert, man erhält das NH-Aza[13]annulen (16), das sich ab ca. 25°C in 17 umzulagern beginnt. Bei der Reaktion von 13 mit Methyljodid beobachten wir *C*-Methylierung. – Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von inneren und äußeren Protonen sowie die Konfigurations- und Konformationsstabilität werden bei den Aza[13]annulenen 8, 9, 13, 16 und 17 diskutiert.

Synthesis and Some Properties of Aza[13]annulenes^{1,2)}

Addition between $C_{12}H_{12}$ (1) and ethoxycarbonylnitrene generates four monoadducts 2, 3, 4, and 5 three of which are transformed into monocycles during low temperature photolysis. Starting from 2 and 3 we isolate *N*-(ethoxycarbonyl)aza[13]annulen (8). Two configurationally isomeric aza[13]annulenes (8) and (9) are produced from 4. We are only able to propose a configuration for 9 and not for 8. Treatment of 8 and 9 with potassium-*tert*-butoxide affords the same aza[13]annulenyli anion (13) the configuration of which is proven by its ¹H n.m.r. spectrum. Acetic acid protonates 13 from the inside of the ring at the nitrogen atom. NH-Aza[13]annulene (16) is generated which rearranges around 25°C to 17. During the reaction between 13 and methyl iodide *C*-methylation is observed. – The differences of the chemical shifts for inner and outer protons as well as the question of configurational and conformational stability are discussed for aza[13]annulenes 8, 9, 13, 16, and 17.

Annulene im ursprünglichen Sinne sind alle monocyclischen Kohlenwasserstoffe mit formal gesehen alternierenden Einfach- und Doppelbindungen³⁾. Zu den Annulenen im erweiterten Sinne zählen neben den eben erwähnten Vertretern Dehydroannulene, Annulenone, heterocyclische Annu-

¹⁾ Annulene, 23. Mittel.; Höhergliedrige Annulenyliionen und Bemerkungen zur Frage der Konfigurations- und Konformationsstabilität bei Annulenen, 22. Mittel.: G. Schröder, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.

²⁾ Teile der vorliegenden Arbeit wurden als Kurzmittel. publiziert: ^{2a)} G. Schröder, G. Frank und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 85, 353 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 12, 328 (1973). –

^{2b)} G. Schröder, G. Frank, H. Röttele und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86, 237 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 205 (1974).

³⁾ F. Sondheimer und R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 260 (1962).

lene, Annulenylionen sowie anellierte und überbrückte Spezies⁴⁾. Dem Annulenchemiker stellen sich insbesondere drei Fragen:

- Gültigkeitsbereich der Hückelschen $(4n + 2)\pi$ -Regel
- Chemische Eigenschaften der Annulene
- Konfigurations- und Konformationsstabilität von Annulenen.

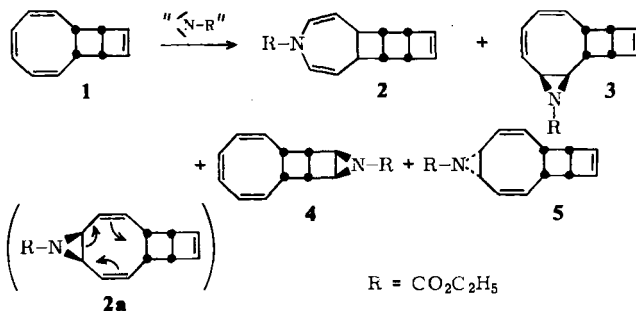
Die Fragen a) und c) sind heute experimentell im Prinzip beantwortet. Eine breite Bearbeitung der Frage b) läßt auf sich warten, da außer für die im Arbeitskreis von Vogel⁵⁾ untersuchten überbrückten Annulene die zur Verfügung stehenden Synthesemethoden dies nicht zulassen.

Von den monocyclischen, höheren Vinylogen des Pyrrols mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen sind bis heute Aza[9]-⁶⁾, Aza[13]-^{2,7)} und Aza[17]annulene^{2b,8)} publiziert worden, die jeweils mit dem [10]-, [14]- und [18]Annulene isoelektronisch sind. Daneben kennt man noch überbrückte und/oder anellierte Systeme; als Beispiel sei auf zweifach anellierte methylenüberbrückte Bis-dehydroaza[17]annulene⁹⁾ verwiesen.

Wir berichten über die Synthesen der Aza[13]annulene **8**, **9**, **16**, **17** sowie des Aza[13]annulenyli-
Anions **13** und diskutieren deren Eigenschaften insbesondere unter Berücksichtigung der Fragen a) und c).

Herstellung der Nitrenaddukte **2**–**5**

Zur Synthese von Aza[13]annulenen erschien uns die bei vielen anderen Annulenen bewährte¹⁰⁾ Ringöffnung geeigneter Polycyclen auf photolytischem Wege erfolgversprechend. Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen (**1**)¹¹⁾ reagiert in Dichlormethan bei 10 bis 20°C mit „Äthoxycarbonylnitren“ (aus *N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)urethan und



⁴⁾ S. z. B.: P. J. Garratt, *Aromaticity*, McGraw-Hill Book Co. (UK) Ltd., Maidenhead 1971; F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **5**, 81 (1972); P. J. Garratt und K. Grohmann in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V, Teil 1d, S. 531, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972; F. Sondheimer, *Chimia* **28**, 163 (1974).

⁵⁾ Z. B. 1,6-methanoüberbrückte [10]Annulene: E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 228 (1964).

⁶⁾ ^{6a)} A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* **5**, 281 (1972). — ^{6b)} A. G. Anastassiou und S. W. Eachus, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2537 (1972). — ^{6c)} R. T. Seidner und S. Masamune, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 149.

⁷⁾ ^{7a)} A. G. Anastassiou und R. L. Elliott, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5257 (1974). — ^{7b)} A. G. Anastassiou, R. L. Elliott und E. Reichmanis, *ebenda* **96**, 7823 (1974).

⁸⁾ G. Schröder, G. Heil, H. Röttele und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **84**, 474 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 426 (1972).

⁹⁾ P. J. Beeby, J. M. Brown, P. J. Garratt und F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 599; P. J. Beeby und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **84**, 896 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 833 (1972).

¹⁰⁾ S. z. B. I. c. ¹⁾, 22. Mitteil., dort weitere Literaturangaben.

¹¹⁾ G. Schröder und W. Martin, *Angew. Chem.* **78**, 117 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 130 (1966).

Triäthylamin¹²⁾ zu den luftempfindlichen Addukten **2**, **3**, **4** und **5**, geordnet nach zunehmender Retentionszeit bei der Säulenchromatographie.

Die Nitrenaddukte sind durch wiederholte Säulenchromatographie und mehrfache Umkristallisation rein erhältlich. Die spektroskopischen und analytischen Daten (s. experimenteller Teil) stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen in vollem Einklang.

Laut ¹H-NMR-Spektren besitzen **2**, **4** und **5** je eine Symmetrieebene, **3** ist dagegen ein asymmetrisches Molekül. Die sterische Orientierung des Aziridinringes in **3** wird durch ¹H-NMR-Spektrenvergleich von **3** mit dem analogen Epoxid¹³⁾ hergeleitet. Die Spektren zeichnen sich durch außergewöhnliche Ähnlichkeit aus. Die Stereochemie des **3** entsprechenden Epoxids läßt sich durch ¹H-NMR-Messungen in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) (Eu(thd)₃) festlegen. Der Epoxidring steht *exo*¹⁴⁾. **3** besitzt jedoch als Urethan zu viele Koordinationsstellen, um brauchbare Ergebnisse bei Messungen mit Eu(thd)₃ liefern zu können. Der Aziridinring in **5** kann sich nur in *endo*-Position¹⁴⁾ befinden, da bei *exo*-Anordnung – **2a** – *Cope*-Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile zu **2** eintritt. Nur so können wir die Bildung von **2** deuten. Analoges Verhalten zeigen das Addukt aus Cyclooctatetraen (COT) und „Äthoxycarbonylnitren“, das sich beim Erwärmen zu 4-Azabicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien-4-carbonsäure-äthylester¹⁵⁾ isomerisiert, sowie das symmetrische Addukt aus Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen (2:2-Cyclodimeres des COT) und Äthoxycarbonylnitren. Dieses entzieht sich ebenso wie **2a** einer Identifizierung durch *Cope*-Umlagerung⁸⁾. Die *exo*-Anordnung¹⁴⁾ des Aziridinringes in **4** läßt sich relativ einfach nachweisen. Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß ein Dublett bei τ 6.67 (*J* = 3.5 Hz) den Dreiringprotonen zuzuordnen ist, die als äquivalente Protonen nicht untereinander, sondern nur mit den nachbarständigen Vierringprotonen koppeln. Die Kopplungskonstante beweist eine *trans*-Anordnung der benachbarten Drei- und Vierringprotonen¹⁶⁾.

Das **4** entsprechende Epoxid wurde mit Eu(thd)₃ vermessen und die *exo*-Stellung des Oxiranringes festgestellt¹³⁾.

Photolyse der Nitrenaddukte **2**–**5**

2–**5** werden einzeln in Äther (ca. 10⁻³ M Lösung) bei ca. –80°C mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die Trennung der Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie.

Photolyse von **2**

Es entstehen neben 90% Benzol drei gelbe Produkte, die – in der Reihenfolge ihres Retentionsvolumens bei der Säulenchromatographie – als 1-Aza[13]annulen-1-carbonsäure-äthylester (**8**) (≈3%), Azepin-1-carbonsäure-äthylester (**6**)¹²⁾ (45%) und als ein Konstitutionsisomeres von **6** (≈3%) identifiziert werden. Letzterer Verbindung kommt mit Vorbehalt die Konstitution **7** eines 2-Äthoxy-3-aza-1-oxa-2,4,6,8-cyclononatetraens zu.

6 wird durch Vergleich mit einer aus Benzol und Äthoxycarbonylnitren hergestellten authentischen Probe¹²⁾ identifiziert. **7** hat die Summenformel C₉H₁₁NO₂. Im IR-Spektrum

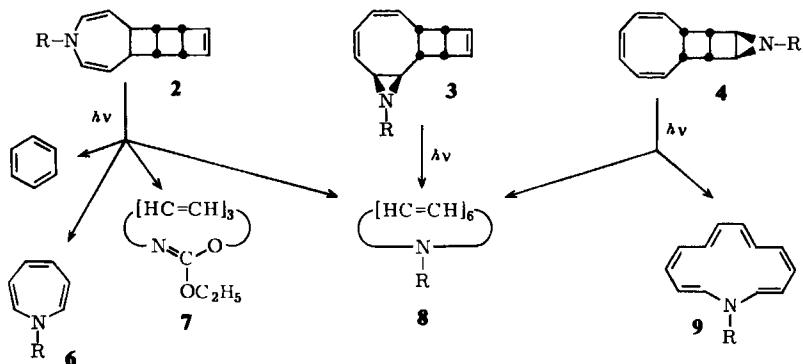
¹²⁾ W. Lwowski und T. J. Maricich, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3630 (1965).

¹³⁾ W. Henne, G. Plinke und G. Schröder, Chem. Ber. **108**, 3753 (1975), nachstehend.

¹⁴⁾ *endo* und *exo* in bezug auf die Vierring- (in **3** und **5**) bzw. Achtringdoppelbindung (in **4**).

¹⁵⁾ S. Masamune und N. T. Castellucci, Angew. Chem. **76**, 569 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 582 (1964); A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. L. Elliot und E. Yakali, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 531.

¹⁶⁾ S. z. B. D. H. Williams, I. Fleming und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.



fehlt die für eine Urethangruppierung charakteristische Carbonylbande um 1700 bis 1720 cm^{-1} . Es erscheint im angrenzenden Bereich bei 1750 cm^{-1} eine Absorption von relativ geringer Intensität und bei 1650 cm^{-1} eine starke Bande, die wir der C=N-Schwingung zuordnen^{17,18}. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. experimenteller Teil) enthält neben den Signalen für die Äthylgruppe nur Absorptionen, die Protonen an sp^2 -hybridisierten C-Atomen zuzuordnen sind. Es ist im vermessenen Bereich von +35 bis -60°C deutlich temperaturabhängig. Wahrscheinlich ist eine Abhängigkeit auch noch unterhalb von -60°C gegeben. Es ist uns nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit zu deuten. **8** wird durch spektroskopische und analytische Daten sowie durch die katalytische Hydrierung als *N*-(Äthoxycarbonyl)aza[13]annulen ausgewiesen. Es ist identisch mit einem bei der Bestrahlung von **4** erhaltenen Aza[13]annulen und wird dort näher besprochen.

Photolyse von **3**

Das DC des Photolyseproduktes zeigt einen gelben Fleck, der ebenso schnell wie **3** wandert. Die Form des Flecks deutet zwei Substanzen an. Weder durch Säulenchromatographie noch durch präparative DC gelingt eine Auftrennung. Sowohl das UV- als auch das ¹H-NMR-Spektrum ist die Summe der Spektren von **3** und **8**. Wie ein Spektrenvergleich mit den jeweils reinen Komponenten **3** und **8** lehrt, besteht das Gemisch zu einem Drittel aus **8** und zwei Dritteln aus **3**.

Photolyse von **4**

Hierbei bilden sich die gelben *N*-(Äthoxycarbonyl)aza[13]annulene **8** und **9** in einer Gesamtausbeute von 50–70%. Sie sind chromatographisch nicht trennbar, lassen sich aber anreichern, da **9** etwas langsamer wandert als **8**.

Wird das nach der Chromatographie des Photoproduktes erhaltene gelbe Öl in wenig Methanol aufgenommen, so kristallisiert **9** beim Abkühlen aus. Mehrmalige Umkristallisation ergibt reines **9** mit Schmp. 78°C (Zers.). Durch wiederholte Chromatographie der Mutterlauge ist **8** als zähes, gelbes Öl rein erhältlich. Auf diesem Wege findet man ein Mengenverhältnis von **8** : **9** wie 2 : 1. **8** und **9** sind sehr luftempfindlich und thermisch nur wenig stabil. Da **4** und **5** nur sehr schwierig und unter großen Verlusten chromatographisch

¹⁷⁾ A. I. Meyers und D. L. Tempie, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6644 (1970).

¹⁸⁾ R. A. Wohl und D. F. Headly, J. Org. Chem. **37**, 4401 (1972).

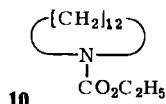
trennbar sind und **5** bei der UV-Bestrahlung keine Umwandlung erleidet, wird für die Gewinnung von **8** und **9** zweckmäßigerweise das Gemisch aus **4** und **5** belichtet. **5** läßt sich relativ leicht durch Säulenchromatographie von den Annulenen abtrennen. Das ist zugleich auch die einfachste und beste Methode, **5** in hoher Reinheit zu gewinnen.

Photolyse von **5**

5 wird nach der UV-Bestrahlung unverändert zurückerhalten.

Die 1-Aza[13]annulen-1-carbonester **8** und **9**

Bei der katalytischen Hydrierung nehmen beide Annulene je sechs Moläquiv. Wasserstoff auf. Es entsteht jeweils die gleiche farblose ölige Flüssigkeit, der 1-Azacyclotridecan-1-carbonester **10**, dessen Struktur durch die analytischen und spektroskopischen Daten (s. experimenteller Teil) bewiesen wird.



UV-Spektren von **8** und **9** (in Cyclohexan)

8 zeigt Maxima bei 234 nm ($\epsilon = 23000$) und 262 (19000) sowie eine Schulter bei 332 (3600); **9** besitzt Maxima bei 213 nm (18000), 275 (33000) und 340 (7000). Beim Übergang von Cyclohexan zu Methanol als Lösungsmittel treten kaum Verschiebungen auf.

¹H-NMR-Spektren von **8** und **9**

In Abb. 1 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **8** bei 42°C aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit bis -75°C ist nur schwach ausgeprägt. **8** besitzt ein für die Strukturermittlung nur wenig aufschlußreiches ¹H-NMR-Spektrum. Alle 12 olefinischen Protonen absorbieren als undifferenziertes Multiplett zwischen τ 3.0 und 4.5. Bemerkenswert ist, daß niemals eine Probe erhalten wurde, die im angegebenen Temperaturbereich für die Äthylgruppe ein Quartett (CH₂) und ein Triplet (CH₃) zeigt. Vielmehr erscheint die Äthylgruppe als zwei bis drei Quartetts und zwei bis drei Triplets. Die Vervielfachung, die in Abb. 1 sichtbar wird, variiert von Probe zu Probe. Eine Veränderung der olefinischen Signale wird nicht erkennbar. Eine Erklärung für die Signalvervielfachung können wir nicht geben. Es hat den Anschein, daß Rotationsbehinderungen um die N-C-Bindung der Carbamatgruppe nicht in Betracht kommen, da sie beim niederen Vinylogen, dem 1-Aza[9]annulen-1-carbonester oberhalb -10°C auf der ¹H-NMR-Zeitskala verschwunden sind¹⁹⁾. Eine Temperatursteigerung über 42°C ist nicht ratsam, da **8** ab 50°C im ¹H-NMR-Spektrum irreversible Veränderungen zeigt. Der relative Anteil der aliphatischen Protonen nimmt deutlich zu, was auf Ringabschnürungen in **8** zurückgeführt werden kann. Aus Substanzmangel mußte ein näheres Studium der thermischen Umlagerungsreaktion unterbleiben.

¹⁹⁾ A. G. Anastassiou, R. P. Cellura und J. H. Gebrian, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 375; K. Hojo und S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6690 (1970).

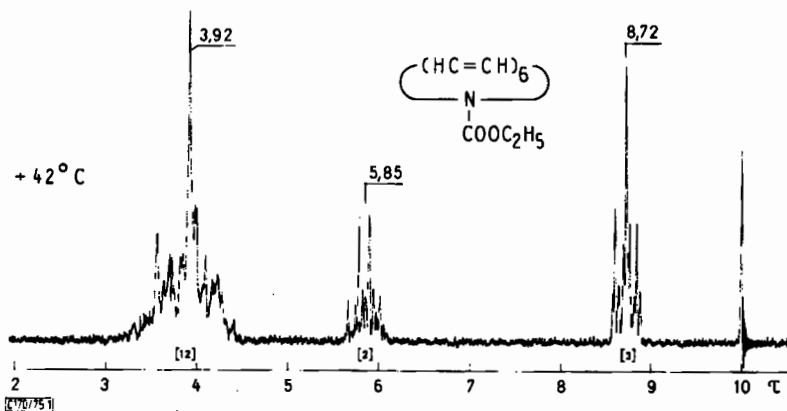


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 8 in CS_2 , 60 MHz, 42°C , mit TMS als innerem Standard

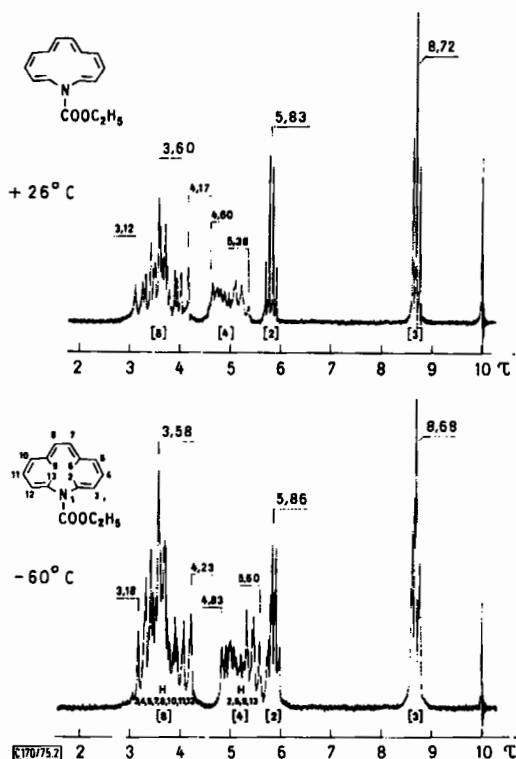


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von 9 in CS_2 , 100 MHz, 26°C und -60°C , mit TMS als innerem Standard

Das Spektrum bei -75°C zeigt gegenüber dem bei 42°C keine wesentlichen Änderungen. Insbesondere suchen wir nach einer beginnenden Separierung olefinischer Signale für „innere“ und „äußere“ Protonen vergebens²⁰⁾.

In Abb. 2 finden sich die leicht temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **9**. Das Spektrum von **9** – die thermische Beständigkeit ist der von **8** analog – zeigt sowohl bei 26°C als auch bei -60°C im olefinischen Bereich zwei deutlich voneinander getrennte Multipletts im Verhältnis 2:1, eines mit Schwerpunkt bei τ 3.6, das andere bei τ 5.0 (26°C) bzw. τ 5.2 (-60°C). Nehmen wir an, daß in **9** im Magnetfeld ein schwacher diamagnetischer Ringstrom induziert wird, so kommt das Signal bei τ 3.60 acht äußeren und das um τ 5.0 bzw. 5.2 vier inneren Protonen zu. Die schwache, aber deutlich erkennbare Zunahme der Differenz der Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen von H_i und H_o , beim Abkühlen der Probe wird verständlich²⁰⁾.

Bei 26°C findet man je ein scharfes Quartett (τ 5.83) und Triplett (τ 8.72) für die Äthylprotonen der Carbamatgruppe. Unterhalb von 0°C erfahren das Quartett und Triplett wenigstens eine Verdoppelung, was verschiedene Konformere anzudeuten scheint. Analoges Verhalten zeigen zwei *N*-(Äthoxycarbonyl)aza[17]annulene²³⁾.

Konfiguration von **9**

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum erkennen wir, daß **9** acht äußere und vier innere Protonen und somit vier *trans*-Doppelbindungen besitzt²⁴⁾. Die Carbamatgruppe muß aus sterischen Gründen nach außen weisen, sie besetzt eine „externe Position“ („äußere Ecke“) des Ringperimeters²⁵⁾.

Unter Berücksichtigung von Modellbetrachtungen schlagen wir in Analogie zur Struktur des [14]Annulens (**11**)²⁶⁾ den Perimeter **12** vor. Legt man **12** zugrunde, so sind drei verschiedene Konfigurationen **9a–c** mit externer Carbamatgruppe zu diskutieren und dazu jeweils mehrere Konformationen zu berücksichtigen²⁷⁾.

9a–c unterscheiden sich nur durch die Sequenz der zwei *cis*- und der vier *trans*-Doppelbindungen. Das Stickstoffatom nimmt jeweils die im Perimeter **12** mit 1, 3 und 4 bezeichneten Positionen ein. Bringt man das Heteroatom in die Stellung 5 oder 7, so entstehen keine neuen Konfigurationen,

²⁰⁾ Bei hinreichender Planarität von **8** hätte dieses System mit 14π -Elektronen im Magnetfeld wenigstens einen schwachen induzierten Ringstrom zeigen sollen, der zu einer – wenn auch geringen – Separierung der chem. Verschiebungen von nach innen und nach außen weisenden Protonen (H_i : innere, H_o : äußere Protonen) führen müßte. Tiefere Temperaturen sollten die Population von stärker eingeebneten Konformationen erhöhen. Die Folge wäre eine größere Differenz der chem. Verschiebungen von H_i und H_o . Ein solches Verhalten zeigen z. B. [18]-Annulene²¹⁾ und disubstituierte [18]Annulene²²⁾. Ferner deutet sich dieses Verhalten bei **9** und einem *N*-(Äthoxycarbonyl)aza[17]annulen^{8, 23)} an.

²¹⁾ F. Sondheimer, Proc. R. Soc. London, Ser. A **297**, 173 (1967); Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer und R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 394.

²²⁾ G. Schröder, R. Neuberger und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **84**, 36 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 59 (1972).

²³⁾ H. Röttle, unveröffentl. Untersuchungen, Univ. Karlsruhe 1974.

²⁴⁾ Innere Protonen können nur an *trans*-Doppelbindungen bzw. *transoiden* Bindungen sitzen. Wir kennen kein Annulen, in dem innere Protonen eine *cis*-Doppelbindung bzw. *cisoid* Bindung besetzt halten.

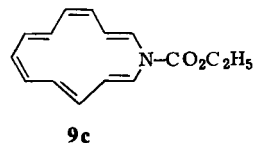
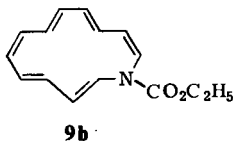
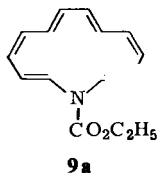
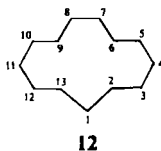
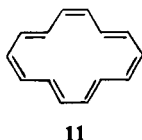
²⁵⁾ Unter einem Ringperimeter verstehen wir die geometrische Anordnung der am Aufbau des Ringgerüsts unmittelbar beteiligten Atome.

²⁶⁾ F. Sondheimer und Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5765 (1960); Y. Gaoni und F. Sondheimer, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 299.

²⁷⁾ Konfigurationsisomere Annulene d. h. hier: sie unterscheiden sich formal in der Zahl und/oder der Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Konformere lassen sich durch Drehung um Einfachbindungen ineinander überführen.

sondern lediglich Konformere von **9b** und **9a**. Eine eindeutige Konfigurationszuordnung kann für **9** nicht gegeben werden. Aus den folgenden Gründen bevorzugen wir **9a**:

Nur **9a** besitzt zwei *innere* α -Protonen, die je als ein Dublett mit *trans*-Kopplung erscheinen müssen, da wir für **9a** ein nicht ebenes Molekül und bei tieferen Temperaturen behinderte Rotation¹⁹⁾ um die N–C-Bindung der Carbamatgruppe anzunehmen gezwungen sind. Für die beiden anderen inneren Protonen sind in erster Näherung zwei Triplets mit *trans*-Kopplung zu erwarten, die bei höherem Feld auftreten sollten als die dem induktiven Effekt des Stickstoffs der Carbamatgruppe ausgesetzten α -Protonen.



Für **9b** erwarten wir für das innere α -Proton ein Dublett und für die drei anderen inneren Protonen näherungsweise je ein Triplett. Im Fall von **9c** sollten die Absorptionssignale der vier inneren Protonen in erster Näherung nur aus Triplets bestehen.

Das Absorptionssignal um τ 5.2 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -60°C entspricht vier inneren Protonen, das – laut Integrationskurve – in zwei gleiche Teile aufgegliedert werden kann; ein Teil zentriert um τ 5.0, der andere um τ 5.4. Die 2: 2-Aufteilung begünstigt **9a**. Wir meinen, daß sich im Signal um τ 5.0 die beiden α -Protonen von **9a** widerspiegeln. Unter Vernachlässigung weiterer Feinaufspaltung und unter Einbeziehung der Spektren aus dem Zwischentemperaturbereich (zwischen 26 und -60°C) lassen sich aus diesem Signal zwei Dubletts mit $J = 16$ bzw. 18 Hz herauslesen. Die Absorption um τ 5.4 kommt dann den beiden anderen inneren Protonen von **9a** zu. Jetzt erkennen wir zwei sich teilweise überlappende Triplets mit $J = 12$ und 15 Hz²⁸⁾.

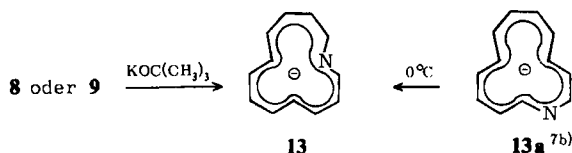
Die hier gegebene Interpretation für den Habitus der inneren Protonen ist sicherlich nicht eindeutig. Sie läßt die Schwierigkeiten erkennen, denen man bisweilen bei der Konfigurationsbestimmung von Annulenen begegnet. Wir glauben jedoch, daß das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unter Berücksichtigung der Möglichkeiten **9a** – **c** mit dem Vorschlag **9a** am ehesten im Einklang steht.

Das Aza[13]annulenyln-Anion (13)

8 und **9** werden einzeln in absol. Tetrahydrofuran (THF) unter N_2 -Atmosphäre bei 0°C mit einem geringen Überschuß an Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Es tritt augenblicklich ein Farbumschlag von Gelb nach Rotbraun auf. Nach 30minütigem Rühren der Reaktionsmischung bei 0°C wird jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Spektren sind identisch (s. Abb. 3). Sowohl aus **8** als auch aus **9** entsteht das gleiche Aza[13]annulenyln-Anion (**13**)²⁾. Im Gegensatz zu **8** und **9** sind offensichtlich Aza[13]annulenyln-Anionen konfigurationslabil.

²⁸⁾ S. a. G. Frank, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1974.

Aus Vorläufern mit verschiedener Konfiguration und externer Position des N-Atoms bildet sich jeweils nur **13** mit nunmehr interner Position des N-Atoms. **13** entsteht auch durch thermische Umlagerung eines Isomeren, dem *Anastassiou* die Struktur **13a** zuschreibt ^{7b)}.



13 ist sehr luftempfindlich, aber thermisch bemerkenswert stabil. Kurzes Erwärmen der ¹H-NMR-Probe auf 120°C läßt das Spektrum unverändert. Die Struktur von **13** wird durch das ¹H-NMR-Spektrum und durch Doppelresonanzexperimente bewiesen.

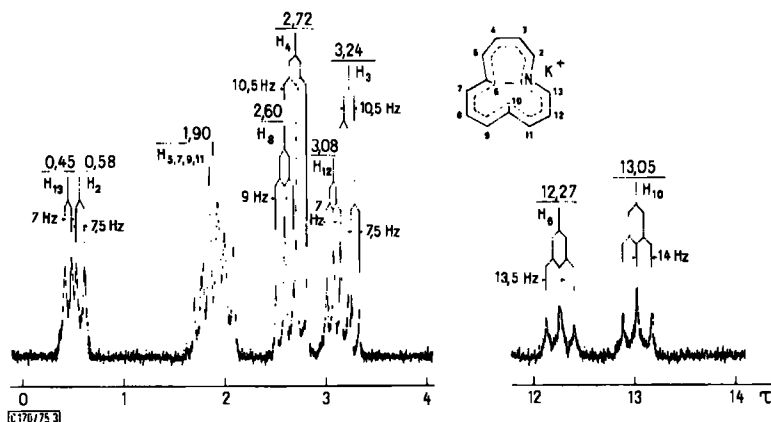


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von **13** in THF, 100 MHz, bei 26°C und mit TMS als äußerem Standard

Im Magnetfeld wird in **13** ein starker diamagnetischer Ringstrom induziert, der zu einer deutlichen Separierung der chemischen Verschiebung von äußeren und inneren Protonen führt, deren Schwerpunkte um 10 ppm getrennt sind. **13** besitzt laut Integration zehn äußere und zwei innere Protonen ²⁴⁾.

Die beiden Dubletts um τ 0.5 können nur äußeren Protonen entsprechen. Sie kommen den beiden zum Stickstoffatom α-ständigen Protonen zu. (Analoge Absorptionsverhältnisse finden sich beim Aza[9]annulenyli-Anion ^{6b)}.) Ein α-Proton absorbiert bei τ 0.45 ($J = 7$ Hz), das andere bei τ 0.58 ($J = 7.5$ Hz). Durch Doppelresonanzexperimente werden die β-Protonen lokalisiert. Bestrahlung des Dubletts bei τ 0.45 bzw. 0.58 verändert das Triplet bei τ 3.08 bzw. das doppelte Dublett bei τ 3.24. Alle anderen Signale bleiben gleich. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, finden sich die Kopplungskonstanten der α-Protonen im zugehörigen Signal der β-Protonen wieder.

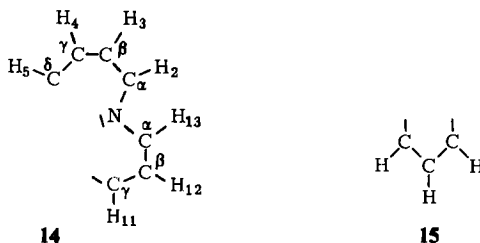
Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die beiden α- und β-Protonen zeigen an, daß **13** keine Symmetrieebene senkrecht zum planar gedachten Ringsystem aufweist. Dafür sprechen auch die verschiedenen chemischen

Verschiebungen bei hohem Feld und die dazugehörigen Kopplungskonstanten der beiden inneren Protonen 6 und 10.

Das mit dem β -Proton (τ 3.08, $J = 7$ Hz) koppelnde γ -Proton ist *cis*-ständig. Das Doppelresonanzexperiment zeigt, daß dieses γ -Proton im Multipllett bei τ 1.90 liegt, wo seine Signale jedoch wegen Überlagerungen mit anderen Absorptionen nicht näher bestimmbar sind.

Die dem doppelten Dublett bei τ 3.24 zu entnehmende zweite Kopplung von $J = 10.5$ Hz findet sich wieder im Tripllett des benachbarten γ -Protons bei τ 2.72. Da dieses γ -Proton nur Kopplungen mit $J = 10.5$ Hz besitzt, muß das δ -Proton ebenfalls *cis*-konfiguriert sein. Die den beiden inneren Protonen bei τ 12.27 und 13.05 benachbarten H-Atome können aufgrund der *trans*-Kopplung von $J = 13.5$ bzw. 14 Hz nur im Multipllett bei τ 1.90 erscheinen.

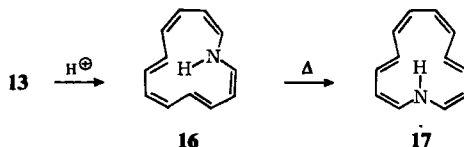
Die bisherigen Ergebnisse legen für das Aza[13]annulenyli-Anion das Strukturelement 14 mit nach innen weisendem freiem Elektronenpaar des Stickstoffatoms fest:



13 enthält – wie wir gesehen haben – formal zwei *trans*-Doppelbindungen. Diese dürfen nicht direkt aufeinander folgen, weil dann eine Verknüpfung mit dem bereits gesicherten Strukturelement 14 wegen zu großer Ringspannung nicht mehr möglich ist. Der Rest des Moleküls muß ferner die Einheit 15 aufweisen, die durch das noch nicht zugeordnete Tripllett bei τ 2.60 mit *cis*-Kopplung ($J = 9$ Hz) gefordert wird. Damit ist die Konfiguration 13 für das Aza[13]annulenyli-Anion eindeutig bestimmt.

Zwei NH-Aza[13]annulene (16 und 17)

Bei raschem Eingeben einer THF-Lösung von 13 in wassergesättigten essigsauren Äther und nachfolgender schneller Chromatographie bei 0°C entsteht 16 in leuchtend gelben Kristallen, die bei ca. 75°C unter Zersetzung schmelzen. Schon während der ¹H-NMR-spektroskopischen Messung bei 26°C wandelt sich 16 allmählich in das Konfigurationsisomere ²⁷⁾ 17 um. Diese Umlagerung wird durch Erwärmen auf 50°C beschleunigt. Eine vollständige Umwandlung von 16 in das offenbar stabilere Annulen 17 wird nicht erreicht, weil bei mehrstündigem Erhitzen auf 50°C neben der Isomerisierung auch Zersetzung eintritt.



UV-Spektrum des Gemisches 16/17²⁹⁾ (in Cyclohexan)

Flaches Maximum bei 263 nm (12000), ausgeprägtes Maximum bei 310 (36000), eine wenig ausgeprägte Schulter bei 338 (10500) und deutliches Maximum bei 385 (5000). Die Absorptionen sind langwelliger und die Extinktionskoeffizienten größer als bei 8 und 9, was auf eine bessere Konjugation hinweist.

¹H-NMR-Spektren von 16²⁹⁾ sowie 16/17

In Abb. 4 ist das ¹H-NMR-Spektrum von 16, in Abb. 5 das des Gemisches 16/17 wiedergegeben.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 16 zeigt vier voneinander getrennte Signalgruppen: für zehn äußere Protonen zwei Multipletts um τ 3.2 bzw. 4.5 im Verhältnis 4 : 1, für das NH-Proton ein breites Multiplett um τ 7.20 und für zwei innere CH-Protonen eine Signalgruppe zentriert bei τ 7.85. Die Differenz der Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen zwischen äußeren und inneren Protonen beträgt ca. 4 ppm. Im Magnetfeld wird in 16 ein beachtlicher diamagnetischer Ringstrom induziert. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums ist im Bereich von 26 bis -60°C nur sehr schwach ausgeprägt. Wir nehmen an, daß die Protonierung des Anions 13 vom Ringinneren her direkt am Stickstoffatom erfolgt.

Bei der Festlegung der Konfiguration von 16 wählen wir den gleichen Weg, der bei 13 besprochen wurde.

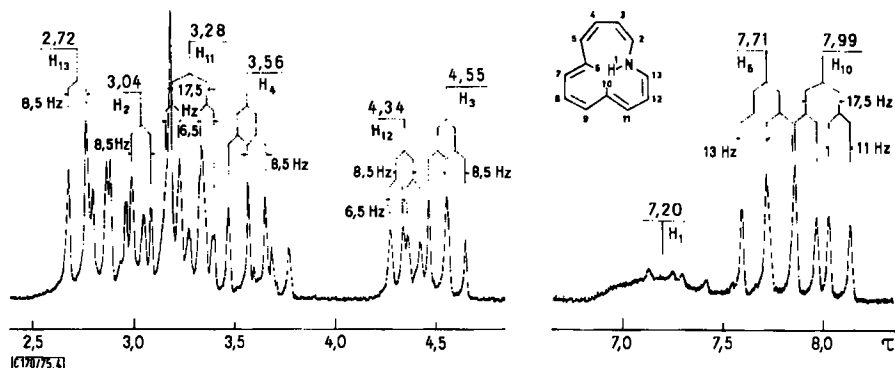


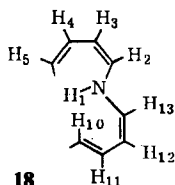
Abb. 4. ¹H-NMR-Spektrum von 16 in CS₂, 100 MHz, bei 26°C und mit TMS als innerem Standard

Die α -Protonen H₁₃ und H₂ erscheinen um τ 2.72 bzw. 3.04, die β -Protonen H₃ und H₁₂ bei τ 4.4. Der Habitus ihrer Signale deutet auf eine „unsymmetrische“ Struktur von 16, d. h. das Molekül hat keine Symmetrieebene senkrecht zum planar gedachten Ringsystem. Strahlt man auf das Dublett bei τ 2.72 ein, so vereinfacht sich das Dublett eines Dubletts bei τ 4.34. Die Kopplungskonstanten von $J = 8.5$ Hz finden wir in den beiden Signalgruppen bei τ 2.72 und 4.34. Die dem doppelten Dublett zu entnehmende zweite Kopplung mit $J = 6.5$ Hz beweist ein *cis*-ständiges γ -Proton H₁₁. Doppelresonanz-Experimente lehren, daß

²⁹⁾ Die Probe für die ¹H-NMR-Messungen bei 26°C bestand aus nahezu reinem 16. Da das UV-Spektrum im Anschluß daran aufgenommen wurde, enthält diese Probe einen höheren Anteil an 17.

das α -Proton H_2 (τ 3.04) mit dem β -Proton H_3 (τ 4.55) koppelt ($J = 8.5$ Hz); ferner erscheint das H_3 benachbarte γ -Proton H_4 als Triplet bei τ 3.56 ($J = 8.5$ Hz). Das δ -Proton H_5 hat somit in bezug auf H_4 *cis*-Anordnung.

Das γ -Proton H_{11} ist schwieriger zu finden. Einstrahlung auf das doppelte Dublett des β -Protons H_{12} bei τ 4.34 und auf das Dublett eines Dubletts des inneren Protons H_{10} bei τ 7.99 erzeugt jedesmal Signaländerungen bei τ 3.28. Damit ist H_{11} festgelegt. Eine weitergehende Analyse des Spektrums ist wegen unzureichender Auflösung und Trennung der übrigen Signale nicht möglich, aber auch nicht notwendig. Die bisherige Untersuchung sichert die Struktureinheit **18**.



Es fehlen lediglich noch eine *cis*- und *trans*-Doppelbindung. Berücksichtigt man, daß zwei *trans*-Doppelbindungen aus Spannungsgründen nicht direkt aufeinander folgen können, bleibt für das NH-Aza[13]annulen allein die Konfiguration **16** übrig.

Das breite Multiplett bei τ 7.20 geht auf das NH-Proton zurück. Es verschwindet beim Schütteln von **16** mit D_2O . Das Integrationsverhältnis $H_0 : H_1$ ist jetzt 10 : 2. Der H/D-Austausch findet ausschließlich am Stickstoff statt; die relativen CH-Intensitäten bleiben unverändert.

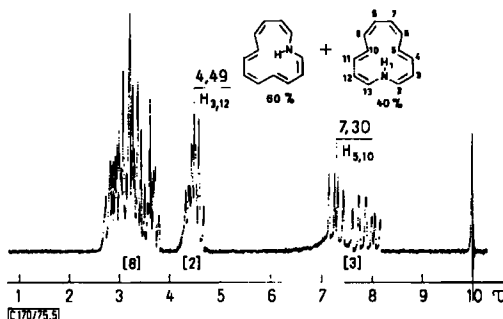


Abb. 5. 1H -NMR-Spektrum eines Gemisches **16/17** in CS_2 , 100 MHz, bei $26^\circ C$ und mit TMS als innerem Standard

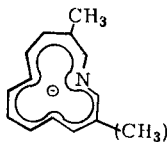
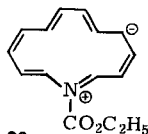
17 konnte niemals isomerenfrei isoliert werden. Es trat immer nur im Gemisch mit **16** auf. Obwohl wir die **16** zugehörigen 1H -NMR-Signale kennen, ist es sehr schwierig, aus dem Mischungs-Spektrum die **17** zukommenden Signale herauszulesen. Folgende Befunde sind aber eindeutig und gestatten es, **17** eine „symmetrische“ Struktur zuzuordnen:

Die Analyse mehrerer 1H -NMR-Spektren von Gemischen mit unterschiedlichem Mengenverhältnis **16** : **17** beweist, daß **17** ebenso wie **16** zehn äußere und drei innere Protonen besitzt. Durch Deuterierung mit D_2O verschiebt sich das Verhältnis auf 10 : 2. Das bedeutet, daß auch bei **17** eines der drei inneren Protonen an das Stickstoffatom gebunden

ist und bei τ 7.20 absorbiert. Das Integrationsverhältnis der beiden Multipletts um τ 3.2 und 4.4 bleibt von der Deuterierung unberührt. Dieses Verhältnis beträgt in den Mischungs-Spektren ebenso wie im Spektrum von **16** 8 : 2, d. h.: auch **17** besitzt zwei äußere β -Protonen, die deutlich von den anderen äußeren Protonen abgesetzt sind. Schon an dieser Stelle darf gesagt werden, daß **17** wahrscheinlich den gleichen Perimeter²⁵⁾ wie **16** besitzt. Da die beiden gleichwertigen internen „asymmetrischen“ Positionen dieses Perimeters für die NH-Gruppe nicht infrage kommen — es läge dann **16** vor — folgt zwangsläufig **17**. Die Symmetrie von **17** muß sich bei einem hinreichend ebenen Bau des Moleküls im ¹H-NMR-Spektrum widerspiegeln. Wegen vielfacher Überlagerung der Protonenresonanzen von **16** und **17** können wir nur einzelne Signale im Bereich der β - und der inneren Protonen zweifelsfrei **17** zuschreiben. Ein Vergleich verschiedener Mischungs-Spektren lehrt, daß ein Triplett bei τ 4.49 und ein Dublett von Dubletts bei τ 7.30 von **17** stammt. Weitere Resonanzsignale besitzt **17** in diesen Bereichen nicht. Aus dem Verhältnis der relativen Intensitäten der inneren Protonen von **16** und **17** im Spektrum des Gemisches kann dessen Zusammensetzung bestimmt werden. Sie beträgt im Beispiel (Abb. 5) ca. 60% **16** und ca. 40% **17**.

Methylierung von **13**

Im Gegensatz zur Protonierung ist eine Methylierung des Anions **13** vom Ringinneren her aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Denkbar ist eine C- oder N-Methylierung; letztere nur dann, wenn der Methylierung eine Isomerisierung des Stickstoffs im Anion **13** aus der internen in eine externe Position vorausgeht. Der Umsetzung von **13** in THF mit Methyljodid schließen sich Behandlung mit Kalium-*tert*-butylat, Protonierung, Chromatographie und erneute Behandlung mit Base an. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches des letzten Reaktionsschrittes zeigt außer den Absorptionen für THF und *tert*-Butylgruppen überwiegend Signale (s. experimenteller Teil), die einem C-Methyl-aza[13]annuleny-Anion zugeschrieben werden können: Schwerpunkt von neun H_o-Protonen um τ 1.8, von zwei H_i-Protonen um τ 12.5. Die Intensität der β -Protonen um τ 3.2 ist gegenüber **13** auf 1 H abgesunken. Bemerkenswert ist ferner ein sehr scharfes Multiplett bei τ 7.00 mit der Intensität 3, das wir einer Methylgruppe an einem externen sp²-hybridisierten C-Atom des Anions zuschreiben. Für das Anion schlagen wir die Struktur **19** vor.

**19****20**

Zusammenfassende Diskussion

Zur Frage a) „Gültigkeitsbereich der Hückelschen $(4n + 2)\pi$ Regel“ kann wie folgt Stellung genommen werden: Das Ausmaß an π -Bindungsdelokalisation, qualitativ erkennbar an einer Separierung von inneren und äußeren Protonenresonanzsignalen im ¹H-NMR-Spektrum, schwankt stark bei den vorgestellten Aza[13]annulenen. **8** zeigt keine und **9** nur eine sehr geringe Trennung dieser Signale. Im Gegensatz dazu ist die Trennung der Signalgruppen mit ca. 4 ppm bei den NH-Annulenen **16** und **17** deutlich sowie mit ca.

10 ppm beim Anion **13** sehr deutlich ausgeprägt. Mit abnehmender Elektronegativität des Stickstoffs in den Aza[13]annulenen steigt die Verfügbarkeit des „freien“ Elektronenpaares am Stickstoff für das cyclische π -System des Annulens. Diese Resultate sind den Befunden bei Aza[9]annulenen⁶⁾, Aza[13]annulenen anderer Konfiguration⁷⁾, Aza[17]-annulenen^{2b, 8, 23)} und anellierten Bisdehydro[17]annulenen⁹⁾ analog. Zur Frage c) „Konfigurations- und Konformationsstabilität von Annulenen“ kann gesagt werden, daß **8** und **9** konfigurationsstabil sind. Aza[13]annuleny-Anionen sind dagegen so wie die höhergliedrigen carbocyclischen Annulene¹⁾ konfigurationslabil, wie die Entstehung von **13** aus **8** und **9** in Gegenwart von Basen bei 0°C belegt. **13** ist von allen möglichen Aza[13]annuleny-Anionen das thermodynamisch stabilste, was auch durch eine Arbeit von Anastassiou bestätigt wird^{7b)}. Beim NH-Aza[13]annulen (**16**) beobachten wir bei leicht erhöhter Temperatur ($\approx 40^\circ\text{C}$) eine Umlagerung in ein Konfigurationsisomeres **17** mit anderer Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Ein von Anastassiou beschriebenes NH-Aza[13]annulen mit externer Anordnung der NH-Gruppe scheint dagegen konfigurationsstabil zu sein⁷⁾. Wenden wir die von uns vorgeschlagene Erklärung für die thermisch leicht ausgelöste Umlagerung von Konfigurationsisomeren bei carbocyclischen Annulenen¹⁾ auf Heteroannulene an, so folgt, daß die cyclische π -Bindungsverschiebung bei Heteroannulenen mit starker Elektronegativität des im Ring eingebauten Heteroatoms erschwert oder sogar völlig unterdrückt werden kann, da der Energieinhalt von zwitterionischen Strukturen des Typs **20** zu groß ist.

Der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für großzügige Unterstützung und für das zur Verfügung gestellte Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 8-Spektrometer. UV-Spektren: Beckman DK-2 oder Cary 14-Spektrometer. Massenspektren: Varian Mat CH 5-Gerät. 60 MHz-NMR-Spektren: Varian A 60, oder A 56/60 A; 100 MHz-Spektren: Jeol JNM-MH 100.

Als Adsorbentien für die Säulenchromatographie dienen: Merck Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, gemischt mit 1.5% anorganischem Fluoreszenzindikator (254 nm); Woelm Aluminiumoxid basisch und neutral, auf Akt. III eingestellt. Für die präparative Schichtchromatographie wird Merck Kieselgel 60, PF₂₅₄ benutzt.

Sämtliche Reaktionen werden unter Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel werden gereinigt.

Nitrenaddukte 2–5

In eine Lösung von 15.6 g (0.1 mol) frisch destilliertem **1**¹¹⁾ und 72.5 g (0.25 mol) *N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)urethan in 250 g Dichlormethan werden unter heftigem Rühren während 1.5 h bei 10 bis 20°C 29.0 g (0.287 mol) Triäthylamin in 50 g Dichlormethan eingetropt. Man rührt noch 5 h bei 25°C, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, fügt zum Rückstand 1 Liter Äther zu und saugt vom ausgefallenen Triäthylammonium-*p*-nitrobenzolsulfonat ab. Das Salz wird in Wasser gelöst und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden am Rotationsverdampfer eingengt, viermal mit insgesamt 1 Liter Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die stark eingengte rotbraune Lösung wird bei 5°C an Kieselgel mit Fluoreszenzindikator in Quarzsäulen chromatographiert (L 100 cm, \varnothing 2.5 cm).

Unumgesetztes **1** wird mit Pentan eluiert, **2** mit Pentan/Äther (19 : 1) und **3**, **4** und **5** mit Pentan/Äther (4 : 1). Insbesondere **4** und **5** sind nur durch mehrmalige Chromatographie trennbar. **2**, **4** und **5**

werden durch Umkristallisation aus Methanol, **3** durch erneute Chromatographie weiter gereinigt. **4** und **5** lassen sich auch im Gemisch aus Methanol umkristallisieren. Sie kristallisieren zusammen aus.

11-Azatetracyclo[6.5.0.0^{2,7}.0^{3,6}]trideca-4,9,12-trien-11-carbonsäure-äthylester (Addukt 2): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 69–70°C (aus Methanol), Ausb. 7% (bez. auf umgesetztes **1**). – UV in Cyclohexan: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 231$ nm (19000). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 3.25 (pseudo-d, $J = 10$ Hz, 2H), 3.48 (schmales m, 2H), 5.31 (pseudo-d, $J = 10$ Hz, 2H), 5.75 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.60 (m, 2H), 6.92 (m, 2H), 7.52 (m, 2H), 8.66 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04
Gef. C 73.81 H 6.97 Mol.-Masse 231 (osmometr. in CHCl₃)

3-Azatetracyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{10,13}]trideca-5,7,11-trien-3-carbonsäure-äthylester (Addukt 3): Farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, Ausb. 22%. – UV in Cyclohexan $\lambda_{\text{sh}}(\epsilon) = 225$ (4000). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 3.50 (m, 2H), 3.90–4.80 (m, 4H), 5.92 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.54 (m, 3H), 7.03 (m, 1H), 7.55 (m, 2H), 8.74 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04
Gef. C 73.85 H 7.06 Mol.-Masse 235 (osmometr. in CHCl₃)

11-Azatetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-11-carbonsäure-äthylester (Addukt 4): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 73°C (aus Methanol), Ausb. 13%. – UV in Cyclohexan: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 253$ (1500). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 4.21 (m, 6H), 5.90 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.37 (m, 2H), 6.67 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 7.15 (m, 2H), 8.75 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04
Gef. C 74.15 H 7.09 Mol.-Masse 233 (osmometr. in CHCl₃)

5-Azatetracyclo[7.4.0.0^{4,6}.0^{10,13}]trideca-2,7,11-trien-5-carbonsäure-äthylester (Addukt 5): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 68°C (aus Methanol), Ausb. 5%. – UV in Cyclohexan: bis 220 nm nur Endabsorption. – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 3.67 (schmales m, 2H), 4.57 (pseudo-s, 4H), 5.95 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.21 (m, 2H), 6.67 (m, 2H), 7.03 (s, 2H), 8.75 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04
Gef. C 73.80 H 7.20 Mol.-Masse 237 (osmometr. in CHCl₃)

Photolyse von 2: 568 mg **2** in 1.2 Liter Äther werden bei –80°C 110 min bestrahlt. Die Lösung färbt sich dunkelgelb. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer bei 0 bis 10°C wird an Kieselgel (Säule: L 80 cm, Ø 2.5 cm, Pentan/Äther 17:3) bei 1°C chromatographiert. Man erhält nacheinander **8**, **6** und **7**. **8** wird durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid der Akt.-St. III (Säule: L 20 cm, Ø 2.5 cm, Pentan/Äther 17:3) bei 1°C, **6** durch Destillation und **7** durch Umkristallisation aus Äther/Pentan weitergereinigt. Man findet, bez. auf eingesetztes **1**, 17 mg (≈3%) **8**, 172 mg (≈45%) **6** und 13 mg (≈3%) **7**. In einem gesonderten, unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen durchgeführten Versuch wird durch destillative Aufarbeitung Benzol (90%) als viertes Photoprodukt ermittelt.

8: Vide infra.

6: Orangerote Flüssigkeit, Sdp. ca. 40°C/0.03 Torr. IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren entsprechen denen von authentischem Material¹²⁾.

C₉H₁₁NO₂ (165.2) Ber. C 65.44 H 6.71
Gef. C 65.38 H 6.82 Mol.-Masse 165 (MS)

7: Leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. 96–97°C. – UV (in Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) 296$ nm (34000), $\lambda_{\text{sh}} 346$ (850). – NMR (CS₂, TMS intern) bei 26°C: τ 2.81 (pseudo-d, $J = 12$ Hz, 2H), 3.66 (t,

$J = 1.8$ Hz, 2H), 3.82 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 5.78 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 8.68 (t, $J = 7$ Hz, 3H). — IR (verd. CS₂-Lösung): 1750 (m), 1650 (s), 1285 (m), 1200 (s), 750 cm⁻¹ (m).

C₉H₁₁NO₂ Mol.-Masse Ber. 165.07894 Gef. 165.07898 (hochaufgelöstes MS)³⁰⁾

Versuche zur Herstellung von 7 aus 6: 6 wird dargestellt¹²⁾ und durch Chromatographie an Kieselgel (Säule L 80 cm, Ø 2.5 cm, Pentan/Äther 17:3) bei 2°C gereinigt.

Eine Lösung von 1.0 g 6 in ca. 1.2 Liter Äther wird bei -80°C 4 h bestrahlt. Durch Chromatographie (Angaben wie oben) werden 470 mg 6 zurückerhalten. Eine nachfolgende gelbe Fraktion wird nochmals chromatographiert (Angaben wie oben) und dabei 25 mg eines gelben Öls isoliert, das laut NMR-Spektrum aus *N*-Phenylurethan (ca. 60%) und 7 (ca. 40%) besteht. *N*-Phenylurethan wird für den Spektrenvergleich hergestellt.

Photolyse von 3: 835 mg 3 werden in 1.9 Liter Äther bei -80°C 2 h belichtet, wobei Gelbfärbung eintritt. Der ölige Rückstand der bei 10°C am Rotationsverdampfer eingeeengten Lösung wird bei 2°C chromatographiert (Angaben wie oben) und 424 mg einer gelben öligen Flüssigkeit erhalten. Das DC deutet ein Gemisch zweier Komponenten an. Weder durch erneute Säulenchromatographie noch durch präparative Schichtchromatographie gelingt eine Auftrennung. Laut UV- und NMR-Spektrum besteht das Produkt aus 3 (≈67%) und dem Annulen 8 (≈33%).

Photolyse von 4: Meist setzen wir ein Gemisch von 4 und 5 (ca. 4:1) als etwa 10⁻³ M ätherische Lösung zur Bestrahlung ein. Nur 4 reagiert, 5 wird dagegen bei der Chromatographie des Photo Produktes mit geringen Verlusten zurückerhalten. 520 mg eines Gemisches 4/5 (4:1) wird in 1.2 Liter Äther bei -80°C 80 min belichtet. Die Lösung färbt sich gelb. Der Äther wird bei 0°C am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand an Kieselgel (Säule L 70 cm, Ø 2.5 cm, Pentan/Äther 17:3) bei 0°C chromatographiert. Man erhält 250 mg zähe, gelbe, teilweise kristallisierende Flüssigkeit und nachfolgend 5. Gibt man ca. 5 ml Methanol zu der gelben Flüssigkeit, so kristallisiert 9 bei ca. -10°C allmählich aus. Durch wiederholte Umkristallisation aus Methanol ist 9 rein erhältlich. Durch mehrmalige Chromatographie der gelben Mutterlauge an neutralem Aluminiumoxid der Akt.-St. III (Säule L 30-40 cm, Ø 2.5 cm, Pentan/Äther 17:3) bei 0°C ist 8 vom geringfügig langsamer laufenden 9 abzutrennen; Ausb. 165 mg 8, 85 mg 9.

8: Zähle, gelbe, luft- und wärmeempfindliche Flüssigkeit. UV und NMR s. Text.

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04

Gef. C 73.78 H 6.97 Mol.-Masse 243 (MS)

9: Gelbe, luft- und wärmeempfindliche Kristalle, Zers.-P. 78°C. UV und NMR s. Text.

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04

Gef. C 73.89 H 7.00 Mol.-Masse 243 (MS)

Photolyse von 5: 5 wird bestrahlt, wie für 3 beschrieben. Nach Aufarbeitung wird 5 unverändert zurückerhalten.

Katalytische Hydrierung von 8 und 9: 78 mg 8 und 51 mg 9 werden getrennt in Methanol gelöst und in einer Mikrohydrierapparatur mit Pd/C als Katalysator bis zur Sättigung hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und die jeweils verbleibende farblose Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Aus beiden Annulenen entsteht das gleiche monocyclische Urethan 10 in 95proz. Ausb. als farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp. ca. 80°C/0.03 Torr.

NMR (CCl₄, TMS intern): τ 5.96 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.81 (pseudo-t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 8.59 (pseudo-s, 20H), 8.78 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

C₁₅H₂₉NO₂ (255.5) Ber. C 70.54 H 11.45

Gef. C 70.37 H 11.64 Mol.-Masse 255 (MS)

³⁰⁾ Wir danken Dr. Scheer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, für die Durchführung der Messung.

Aza[13]annulenyl-Anion (13): Alle für die Reaktion benötigten Reagentien werden vor der Umsetzung durch mehrfache Evakuierung (THF bei tiefen Temperaturen) und Belüftung mit Stickstoff vom Luftsauerstoff befreit. 1 ml über LiAlH_4 getrocknetes THF wird auf 45 mg (0.18 mmol) **9** aufkondensiert und die Lösung bei 0°C unter Rühren zu 45 mg (0.40 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Farbe schlägt sofort von Gelb nach Rotbraun um. Die Reaktionsmischung wird noch 30 min bei 0°C gerührt und dann bei 25°C mit Stickstoff über eine Teflonkapillare in ein NMR-Rohr übergedrückt und filtriert.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht aus **8** ebenfalls **13**. – NMR s. Text.

NH-Aza[13]annulene **16** und **17**: Man gießt die THF-Lösung von **13** (vide supra) unter Stickstoffatmosphäre bei -10°C schnell in ca. 50 ml wassergesättigten Äther, der einige Tropfen Essigsäure enthält. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0°C am Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand rasch an basischem Aluminiumoxid der Akt.-St. III (Säule L 20 cm, \varnothing 2.5 cm, Pentan/Äther 9 : 1 bis 24 : 1) bei 0°C ; Ausb. ca. 80%, gelbe, luftempfindliche Kristalle, nahezu von **17** freies **16**, Zers.-P. ca. 75°C . NMR s. Text.

Protoniert man **13** bei 0°C durch langsame Zugabe von wassergesättigtem Äther/wenig Essigsäure, erhält man in ca. 80proz. Ausb. ein Gemisch von **16/17**, das auf der Dünnschichtplatte als ein scharf abgegrenzter, runder, gelber Fleck erscheint und auf chromatographischem Wege nicht trennbar ist. **16** und **17** kristallisieren (aus Pentan/Äther) zusammen; gelbe, luftempfindliche Kristalle, Zers.-P. ca. 75°C .

17 entsteht durch Erwärmen einer CS_2 -Lösung von **16**. Die Isomerisierung verläuft bei Raumtemp. langsam. Erhitzt man zur Beschleunigung mehrere Stunden auf 50°C , zersetzen sich die Annulene, noch bevor **16** vollständig in **17** umgewandelt ist. UV, NMR s. Text.

16/17: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ (171.2) Mol.-Masse 171 (MS)

Da **16** sowie **16/17** nur in sehr geringen Mengen verfügbar waren und diese Verbindungen sehr luftempfindlich sind, wurde auf eine C,H-Analyse verzichtet.

Deuterierung von 16 und 16/17: Durch Schütteln einer CS_2 -Lösung von **16** sowie **16/17** mit D_2O läßt sich das Proton am Stickstoff durch ein Deuteron verdrängen.

Methylierung von 13: Eine Lösung von 80 mg **8/9** in 2 ml THF wird bei 0°C zu 115 mg farblosem, trockenem Kalium-*tert*-butylat gespritzt. Man beobachtet einen Farbumschlag von Gelb nach Rotbraun. Man rührt $\frac{1}{2}$ h bei 0°C und $\frac{1}{2}$ h bei 25°C , spritzt 1.5 ml CH_3J bei 0°C ein (allmähliche Gelbbraunfärbung), rührt $1\frac{1}{2}$ h bei 0°C und $1\frac{1}{2}$ h bei 25°C , zieht dann bei 0°C das überschüssige CH_3J und THF ab, nimmt den Rückstand mit 2 ml THF auf und versetzt bei 0°C auf einmal mit 117 mg Kalium-*tert*-butylat (Dunkelbraunfärbung). Nach $\frac{1}{2}$ h bei 0°C und 1 h bei 25°C gießt man die Mischung bei -10°C auf einmal in 40 ml wassergesättigten Äther, der 15 Tropfen verd. Essigsäure enthält. Man trocknet über K_2CO_3 und chromatographiert an basischem Aluminiumoxid der Akt.-St. III (Säule L 15–20 cm, \varnothing 2.5 cm, Pentan/Äther 19 : 1) bei 0°C . Es wandert eine gelbe Zone ohne Schweißbildung, aus der sich 26 mg eines gelbroten Öles isolieren lassen. Dieses wird in 1 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst und bei 0°C in 59 mg Kalium-*tert*-butylat eingespritzt (Dunkelbraunfärbung). Man rührt 10 min bei 0°C , 15 min bei 25°C und filtriert die Mischung in ein NMR-Rohr, das abgeschmolzen wird. Das 100-MHz-NMR-Spektrum besitzt außer den aufgeführten Signalen des Anions **19** (vide infra) solche für THF und *tert*-Butylgruppen. Ferner finden sich Signale bei $\tau = 0.93$ (schmales m), m mit Schwerpunkt bei $\tau = 4.31$ und ein pseudo-s bei $\tau = 7.34$. Diese letzteren durch ihre τ -Werte charakterisierten Signale verschwinden allmählich bei mehrtägigem Stehenlassen der Probe bei 25°C , währenddem die dem Anion **19** zugehörigen Signale unverändert bleiben.

NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$) von **19**: τ 0.46 (m, 2H), 1.92 (m, 4H), 2.64 (m, 4H davon müssen 2H einer Verunreinigung zukommen, wie ein Vergleich von ^1H -NMR-Spektren verschiedener Temperaturen lehrt); 3.2 (m, ein β -H gemäß Spektrenvergleich mit **13**), 7.00 (schmales m, 3H), 12.21 (t, $J = 13.5$ Hz, 1H), 12.90 (t, $J = 13.5$ Hz, 1H).