

1,4;8,11-Bisimino[14]annulene

Wilhelm Flitsch* und Hermann Peeters

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

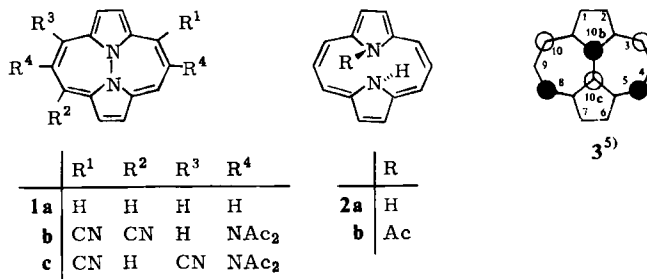
Eingegangen am 22. April 1976

Die Darstellung der 1,4;8,11-Bisimino[14]annulene **2** wird beschrieben. Anhand einer einfachen MO-Betrachtung werden die Eigenschaften der Verbindungen diskutiert und mit denen der 10b,10c-Diazadicyclopenta[*ef,kl*]heptalene **1** verglichen.

1,4;8,11-Bisimino[14]annulenes

The preparation of 1,4;8,11-bisimino[14]annulenes **2** is described. The properties of the compounds **2** are discussed by simple MO-theory and compared with those of 10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,kl*]heptalenes **1**.

Die Eigenschaften konjugierter Verbindungen können oft mit überraschendem Erfolg durch störungstheoretische Betrachtungen beschrieben werden, die lediglich die Grenzorbitale betreffen¹⁾. Dieses auf drastischen Vereinfachungen beruhende Verfahren²⁾ gestattet einen Vergleich der schon früher von uns untersuchten 10b,10c-Diazadicyclopenta[*ef,kl*]heptalene **1**³⁾ mit den hier beschriebenen 1,4;8,11-Bisimino[14]annulenen **2**⁴⁾.



¹⁾ M. J. S. Dewar und R. Dougherty, *The PMO-Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, N. Y. und London 1975.

²⁾ Über die Beziehung zwischen Mathematik und Chemie sagt H. Weyl in seiner „Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaften“ (Oldenbourg, München 1966): „Die Moral dieser Geschichte ist offenkundig: Man nehme solche vorläufigen kombinatorischen Schemata wie Valenzdiagramme nicht zu wörtlich, so nützlich sie auch als erste Führung in einer scheinbar zusammenhanglosen Masse von Tatsachen sind. Von einem mit ein paar scharfen Strichen entworfenem Bild der Wirklichkeit kann nicht erwartet werden, daß es der Vielfalt all ihrer Schattierungen adäquat sei. Gleichwohl muß gerade der Zeichner den Mut haben, die Linien kräftig zu ziehen“.

³⁾ ^{3a)} W. Flitsch und H. Peeters, *Chem. Ber.* **106**, 1731 (1973). – ^{3b)} H. Peeters, Dissertation, Univ. Münster 1975.

⁴⁾ Teilweise veröffentlicht: W. Flitsch und H. Peeters, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1465.

⁵⁾ Die Indizierung der Verbindungen **1** und **2** ist analog zu denken.

Ausgehend vom Pyraceptylen-Dianion⁶⁾, dessen HOMO in Formel 3 wiedergegeben ist⁷⁾, lassen sich die Auswirkungen der Öffnung der Bindung 10b–10c ebenso wie die einer Erhöhung der Elektronegativität in den Positionen 10b und 10c abschätzen.

Dies ist in Abb. 1 dargestellt. Ein Vergleich der Dianionen 3 und 4 verdeutlicht den Einfluß der Öffnung der zentralen Bindung, die ebenso wie eine Steigerung der Elektronegativität in den Brückenpositionen zu einer Senkung des HOMO's führt. Die zum HOMO benachbarten Orbitale Ψ_8 und Ψ_{10} werden durch die diskutierten Störungen nicht verändert.

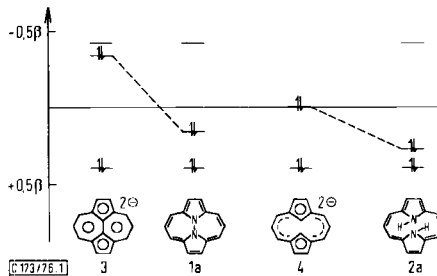


Abb. 1. Energien der Orbitale Ψ_8 , Ψ_9 (HOMO) und Ψ_{10} (LUMO)⁷⁾

Ein Vergleich der Resonanzenergien⁸⁾ von 1a und 2a bestätigt diese Zusammenhänge. Für 2a berechnet man REPE = 0.048 β . Die Resonanzenergie von 1a ist geringer. Da die Energie einer lokalisierten NN-Bindung des erforderlichen Strukturtyps unbekannt ist, kann sie jedoch nicht exakt angegeben werden⁹⁾.

Aus der Struktur des HOMO's des Pyraceptylen-Dianions 3 folgt außerdem, daß elektronenziehende Gruppen in den Positionen 3, 5, 8 und 10 eine Absenkung der Orbitalenergie bedingen und damit zu einer erhöhten Stabilität der Verbindungen 1b und 1c³⁾ beitragen. Einen ähnlichen Substituenteneinfluß kann man für imino-überbrückte [14]Annulene 2 erwarten. Hier sollte eine Erhöhung der Elektronegativität der N-Atome, etwa durch Acylierung, ebenfalls zu einer Stabilisierung führen.

Synthesen

Die Darstellung des 1,1'-Bipyrrrol-2,5,2',5'-tetraessigsäure-tetraethylesters 5 wurde bereits beschrieben³⁾. Durch Dieckmann-Kondensation mit Natriumhydrid in siedendem Toluol erhält man ein Gemisch der β -Ketoester 6¹⁰⁾.

6 reagiert mit 7proz. ethanolischer Kalilauge unter Säurespaltung zu 7¹¹⁾, 40stündiges Erhitzen in wäßriger Salzsäure des pH-Wertes 1.5 führt in 38proz. Ausbeute zu 8. Die

⁶⁾ ESR-Spektrum des Pyraceptylenanion-Radikals: A. G. Anderson, A. F. Montana, A. A. McDonald und G. M. Masada, J. Org. Chem. **38**, 1445 (1973).

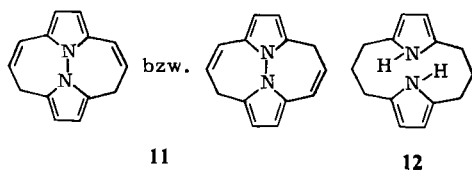
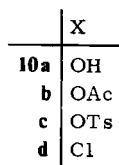
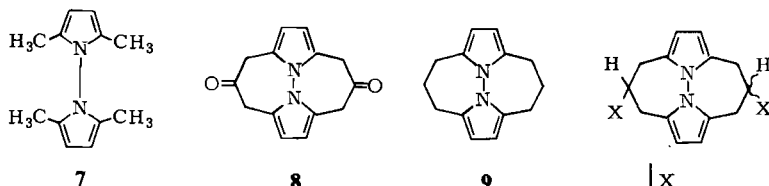
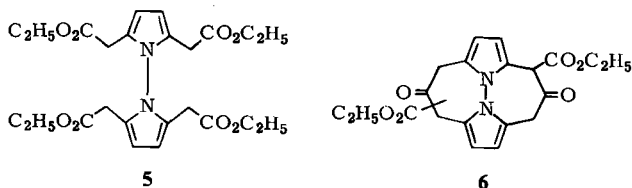
⁷⁾ HMO-Rechnung: $\alpha_N = \alpha_C + 1.5\beta$; $\beta_{CN} = 0.9\beta$.

⁸⁾ B. A. Hess jr., L. J. Schaad und C. W. Holyoke jr., Tetrahedron **28**, 3657 (1972).

⁹⁾ Die Gesamt- π -Elektronenenergien von 1a (19.52 β ⁶⁾ und 2a (19.48 β ⁶⁾ sind etwa gleich groß. Der REPE-Wert von 1a ist daher um ca. $\frac{1}{18}$ der Energie einer lokalisierten NN-Bindung geringer als der von 2a. Für die NN-Bindungsenergie scheint ein Betrag von 0.20 β angemessen. Damit errechnet man für 1a REPE = 0.038 β .

¹⁰⁾ Dem NMR-Spektrum zufolge beträgt das Verhältnis von symmetrisch zu unsymmetrisch substituiertem 6 etwa 2:1. 85% von 6 liegen in der Enolform vor^{3b)}.

¹¹⁾ W. Flitsch, U. Krämer und H. Zimmermann, Chem. Ber. **102**, 3268 (1969).



anschließende Reduktion gelingt mit Hydrazin unter den Bedingungen von *Huang-Minlon*.

Eine Dehydrierung von **9** zu **1a** haben wir trotz vieler Versuche nicht erreichen können.

Da erfahrungsgemäß die Dehydrierbarkeit einer Verbindung mit der Zahl der vorhandenen Doppelbindungen steigt¹²⁾, haben wir zunächst das Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,kl*]heptalen **11** angestrebt. Zu diesem Zweck wurde **8** mit Natriumborhydrid zu einem Gemisch der Alkohole **10a** reduziert. Eine Dehydratisierung dieser Verbindung gelang ebensowenig, wie eine thermische Eliminierung am Diacetat **10b**. Wir haben daher **10a** mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin umgesetzt und neben **10c** das Dichlorid **10d** erhalten. Das angestrebte Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,kl*]heptalen **11** kann sowohl aus **10c** als auch aus **10d** mit Kalium-*tert*-butylat in siedendem Toluol gewonnen werden¹³⁾. Eine Dehydrierung von **11** zu **1a** scheiterte vor allem an der Zersetzlichkeit der Verbindung.

Mit frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in absol. DMSO findet schon bei Raumtemperatur eine Umlagerung von **11** zu **2a** statt¹⁴⁾. Die Verbindung entsteht zu 48%.

¹²⁾ G. Schiller, Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 4/II, S. 333, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹³⁾ Dünnschichtchromatographisch erweist sich **11** in vielen Fließmitteln als einheitlich. Die NMR-spektroskopische Klärung der Isomeriefrage ist durch eine Überlappung der relevanten Signale erschwert. Eine Darstellung von **11** durch basenkatalysierte Fragmentierung des Bis-tosylhydrazons von **8** gelingt nur mit geringen Ausbeuten^{3b)}.

¹⁴⁾ Wird die Reaktion in [D₆]DMSO in Gegenwart von etwas *tert*-Butylalkohol durchgeführt, so werden, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, in 1 h etwa 35% der CH₂-Protonen gegen Deuterium ausgetauscht, ohne daß eine Umlagerung von **11** stattfindet^{3b)}.

Sie ist in Lösung leicht zersetzlich, in festem Zustand jedoch stabiler. Mit Acetanhydrid/Pyridin bildet **2a** in der Siedehitze in 85proz. Ausbeute das erwartungsgemäß stabilere Amid **2b**¹⁵⁾. Die katalytische Hydrierung führt zum [3,3](2,5)Pyrrolophan (**12**).

Spektroskopische Eigenschaften

Tab. 1. IR-Spektren von **2a** und **2b**, Wellenzahlen in cm^{-1}

		vNH	vCO
2a	1 proz. in CCl_4	3475	
	KBr	3450/3405	
2b	1 proz. in CCl_4	3495	1721
	KBr	3480	1707

Die in Tab. 1 aufgeführten IR-Spektren verdünnter Lösungen der Verbindungen **2** zeigen, daß keine intramolekularen H-Brücken vorliegen^{16, 17a)}. Die CO-Valenzschwingungsbande des *N*-Acetylderivates **2b** liegt um etwa 40 cm^{-1} über der normaler Amide. Obwohl ähnliches für *N*-acetylierte Pyrrole bekannt ist^{17b, 18)}, nehmen wir an, daß eine Erhöhung des Doppelbindungscharakters der CO-Gruppe durch eine sterische Behinderung der Amidresonanz¹⁹⁾ Ursache für diese Anomalie ist.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von **2a** und **2b** (δ -Werte, *J* in Hz)



Solvens	1-H, 5-H 6-H, 10-H	2-H, 4-H 7-H, 9-H	3-H 8-H	NH	NCOCH ₃	$J_{2,3} = J_{8,9}$	$J_{3,4} = J_{7,8}$
2a	CS_2	7.74 (2H) 7.76 (2H)	8.23	7.98	-4.2	—	11.7
	$\text{CDCl}_3/$ $[\text{D}_6]\text{DMSO}$	7.89	8.25	7.96	-2.1 ^{a)}	—	nicht ermittelt
2b	CDCl_3	7.75 (2H)	8.32 (2H)	7.78	-3.1 ^{a)}	-1.34	10.5
		7.78 (1H)	8.36 (2H)				
		7.81 (1H)					

^{a)} Mit D_2O rascher H/D-Austausch.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **2** beweisen überzeugend einen diamagnetischen Ringstrom. Die Signale der äußeren Protonen von **2a** sind gegenüber denen äquivalenter Protonen des Dihydro-diazapyraceptylens **11** um etwa 2 ppm zu tieferem Feld verschob-

¹⁵⁾ Eine Diacetylierung gelingt auch unter verschärften Bedingungen nicht.

¹⁶⁾ vNH des freien Pyrrols liegt bei 3496, des assoziierten Pyrrols bei 3395 cm^{-1} : *N. Fuson, M.-L. Josien, R. L. Powell* und *E. Utterback*, *J. Chem. Phys.* **20**, 145 (1952); *M.-L. Josien* und *N. Fuson*, ebenda **22**, 1169 (1954); *R. A. Jones*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **11**, 394 (1970).

¹⁷⁾ Ausführlich diskutiert in: *A. Gossauer*, *Die Chemie der Pyrrole*. Springer, Berlin 1974. — ^{17a)} S. 71. — ^{17b)} S. 68.

¹⁸⁾ *N*-Acetylpyrrol: $\nu_{\text{CO}} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ in CCl_4 : *W. Otting*, *Chem. Ber.* **89**, 1940 (1965).

¹⁹⁾ Nachgewiesen an Chinuclidonen: *H. Pracejus, M. Kehlen, H. Kehlen* und *H. Matschiner*, *Tetrahedron* **21**, 2257 (1965).

ben. Die inneren NH-Protonen treten ebenso wie die CH₃-Protonen der *N*-Acetylgruppe von **2b** jenseits des TMS-Signals in Resonanz²⁰⁾.

Die vicinalen Kopplungskonstanten der Brückenprotonen²¹⁾ deuten in Verbindung mit dem diamagnetischen Ringstrom auf ein delokalisiertes System²²⁾. Einem Dreidingmodell zufolge ist das 1,4;8,11-Bisimino[14]annulen (**2a**) spannungsfrei planar; die NH-Protonen befinden sich oberhalb und unterhalb der Ringebeine. Man erkennt, daß die *N*-Acetylgruppe in **2b** eine Abweichung des Ringsystems von der Planarität zur Folge hat, die eine Änderung der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ bewirkt.

Folgerungen

Die Eigenschaften der Bisimino[14]annulene **2** lassen sich ebenso wie die der schon früher beschriebenen 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-Derivate **1b** und **1c** in einfacher Weise aus der Struktur des HOMO's des isokonjugierten Dianions des Pyraceheptylens **3** ableiten. Es ist wahrscheinlich, daß die Schwierigkeiten bei der Synthese von **1a** auf eine verglichen mit **2a** verminderte Stabilität zurückzuführen sind. In jedem Falle aber sollte das 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-System durch elektronenziehende Substituenten in den Positionen 3, 5, 8 und 10 stabilisiert werden. Der Klärung beider Fragen gelten unsere weiteren Bemühungen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

4,9-Dioxo-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,8- und -3,10-dicarbonsäure-diethylester (**6**): 10 g (0.021 mol) **5**³⁾ werden in 60 ml absol. Toluol mit 1.5 g (0.05 mol) Natriumhydrid unter Stickstoff und Rühren vorsichtig erwärmt. Bei etwa 60°C beginnt unter starkem Schäumen eine exotherme Reaktion, die durch Eisbad-Kühlung unter Kontrolle gehalten werden muß. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn einige Male mit absol. Benzol und gibt ihn dann portionsweise in eine stark gerührte Mischung von 2 N H₂SO₄, Eis und Chloroform. Nach der Trennung von der organischen Phase wird die wäßr. Lösung noch einmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wird über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach der Chromatographie an Silicagel in Essigester wurden 3.2 g (40%) Rohprodukt erhalten. Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff war daraus in etwa 5proz. Ausb. ein kristallines Produkt erhältlich, Schmp. 175 bis 178°C, im IR mit dem Rohprodukt übereinstimmend.

C₂₀H₂₀N₂O₆ (384.4) Ber. C 62.49 H 5.24 N 7.29 Gef. C 62.09 H 5.11 N 7.06

2,5,2',5'-Tetramethyl-1,1'-bipyrrol (**7**)¹¹⁾: **6** wird mit 7proz. ethanolischer Kalilauge 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. **7** wurde durch Eindampfen

²⁰⁾ δ_{NH} des Pyrrols in CCl₄: 7.70 ppm, R. L. Hinman und S. Theodoropoulos, J. Org. Chem. **28**, 3052 (1963); 1,6-Acetylimino[10]annulen: δ_{CH₃CO} = +1.02 ppm, E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 785 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 642 (1964); *N*-Acetylpyrrol: 2.44 ppm (CDCl₃).

²¹⁾ In strukturell verwandten Azulenlen und 3a-Azaazuleniumsalsen findet man ³J_{7-Ring} = 9.83 – 10.30 Hz: W. Flitsch und F. Kappenberg, unveröffentl.; W. Flitsch, B. Müter und U. Wolf, Chem. Ber. **106**, 1993 (1973). Im Pyracen beträgt ³J_{7-Ring} = 8.5 Hz⁵⁾.

²²⁾ Wir haben keine Änderung der NMR-Spektren von **2a** und **2b** zwischen –60°C und +60°C beobachtet^{3b)}.

erhalten und durch Vergleich des NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe¹¹⁾ charakterisiert.

4,9-Dioxo-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (8): 7.7 g **6** werden in 200 ml 0.015 N HCl 40 h unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Anschließend wird mit Chloroform ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Beim Versetzen mit Essigester kristallisiert der größte Teil des Diketons **8**. Chromatographische Reinigung an Silicagel mit Essigester ergibt weiteres Produkt. Umkristallisiert wird aus Acetonitril. Ausb. 1.8 g (38%), Schmp. 249–251°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.02 (s, 4H), 3.64 ppm (s, 8H).

C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.83 H 5.01 N 11.56

3,4,5,8,9,10-Hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (9): 0.36 g **8** werden in einer Mischung von 3 g gepulvertem Kaliumhydroxid, 25 ml Diethylglycol und 3 ml 82proz. Hydrazinhydrat 1 h auf 110°C erhitzt. Anschließend wird langsam ein Gemisch von Hydrazin und Wasser abdestilliert, bis die Temp. im Reaktionsgut 200°C erreicht hat. Dann wird noch 2 h auf 220°C erhitzt. Nun werden Destillat und Rückstand mit 25 ml Wasser versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Da **9** leicht sublimiert, wird auch die Reaktionsapparatur mit Ether gespült. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingengt. Sublimation im Wasserstrahlvak. bei etwa 90°C ergibt 0.12 g (41%) farb. Kristalle vom Schmp. 103°C. – ¹H-NMR (CS₂): δ = 5.64 (s, 4H), 2.24–2.76 (m, 8H), 1.75–2.03 ppm (m, 4H).

C₁₄H₁₆N₂ (212.4) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20 Gef. C 79.63 H 7.61 N 13.31

4,9-Dihydroxy-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (10a): Eine Suspension von 2.4 g (0.01 mol) **8** in 25 ml Methanol wird unter Eiskühlung und Rühren mit 0.20 g (0.005 mol) Natriumborhydrid versetzt und 30 min auf 60–70°C erwärmt. Nun ist dünnschichtchromatographisch kein **8** mehr nachweisbar. Es wird vorsichtig mit methanolischer Salzsäure angesäuert und zur Trockene eingedampft. **10a** kristallisiert nach Zugabe von Wasser. Ausb. 1.2 g (48%), Schmp. 192°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 5.80–5.92 (m, 4H), 4.07–4.29 (m, 2H), 1.7–3.8 ppm (m, 10H).

C₁₄H₁₆N₂O₂ (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 N 11.47 Gef. C 68.82 H 6.42 N 11.26

4,9-Diacetoxy-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (10b): 100 mg **10a** werden mit 4 ml Acetanhydrid 4 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach chromatographischer Reinigung an Silicagel mit Essigester und Umkristallisation aus Ethanol werden 55 mg (41%) **10b** erhalten. Schmp. 123–124°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.91–5.98 (m, 4H), 5.1–5.3 (m, 2H), 2.3–3.4 (m, 8H), 2.02 ppm (s, 6H).

C₁₈H₂₀N₂O₄ (328.4) Ber. C 65.84 H 6.14 N 8.53 Gef. C 65.42 H 6.07 N 8.45

4,9-Bis(p-tolylsulfonyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (10c): 0.50 g **10a** in 6 ml absol. Pyridin werden unter Eiskühlung mit 4 g *p*-Toluolsulfochlorid portionsweise versetzt. Anschließend wird 15 h bei Raumtemp. gerührt. Man zersetzt mit Eiswasser und säuert mit konz. Salzsäure vorsichtig an. Es wird mit Chloroform ausgeschüttelt, zunächst mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumcarbonat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie mit Chloroform/Tetrahydrofuran (9/1) an Silicagel gereinigt. Umkristallisiert wird aus Chloroform/Methanol. Ausb. 0.74 g (65%), die Substanz zersetzt sich ab 160°C. – ¹H-NMR (CS₂): δ = 7.83 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 5.91 (s, 4H), 4.8–5.2 (m, 2H), 2.3–3.4 (m, 8H), 2.48 ppm (s, 6H).

C₂₈H₂₈N₂O₆S₂ (552.7) Ber. N 5.07 Gef. N 5.04

4,9-Dichlor-3,4,5,8,9,10-hexahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (10d): 0.50 g **10a** werden in 4 ml absol. Pyridin mit 10 g *p*-Toluolsulfochlorid 1 h auf dem Dampfbad erhitzt. Anschließend wird mit Eiswasser zersetzt, mit konz. Salzsäure angesäuert und i. Vak. eingedampft.

Der Rückstand wird zur Entfernung des überschüssigen *p*-Toluolsulfochlorid 1 h mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung erwärmt. **10d** kann durch Ausschütteln mit Chloroform und chromatographische Reinigung mit Benzol erhalten werden. Ausb. 0.15 g (36%), Schmp. 156°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.80–5.96 (m, 4H), 4.30 (m, 2H), 2.2–3.4 ppm (m, 8H).

C₁₄H₁₄Cl₂N₂ (281.2) Ber. C 59.80 H 5.02 N 9.96 Gef. C 60.04 H 4.89 N 10.17

Dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalene (**11**): Eine Lösung von 0.50 g **10c** in 20 ml absol. Toluol wird mit 1.0 g fein gemörsertem sublimiertem Kalium-*tert*-butylat 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, über Natriumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. **11** wird durch Chromatographie mit Benzol rein erhalten und kann im Ölpumpenvak. bei 130°C sublimiert werden. Ausb. 0.14 g (72%) farbl. Kristalle vom Schmp. 126°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CS₂): δ = 5.5–6.4 (m, 8H), 3.0–3.7 ppm (m, 4H).

C₁₄H₁₂N₂ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 80.55 H 5.99 N 13.35

11 ist auf die gleiche Weise und mit etwa gleichen Ausbeuten aus **10d** erhältlich.

1,4;8,11-Bisimino[14]annulen (**2a**): Eine Lösung von 0.5 g frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 3 ml absol. Dimethylsulfoxid wird bei Raumtemp. mit 0.40 g **11** in 2 ml absol. Dimethylsulfoxid versetzt. Die Mischung färbt sich sofort tiefrot. Es wird ½ h gerührt, mit 100 ml Eiswasser versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Es empfiehlt sich, die Waschlösungen noch einmal mit Benzol zu extrahieren. Nach dem Trocknen über Natriumcarbonat wird i. Vak. bei 40°C Badtemp. eingeeengt. **2a** scheidet sich in gelben Nadeln ab, die aus Ethanol umkristallisiert werden können. Ausb. 0.19 g (48%). Die Verbindung ist so leicht zersetzlich, daß bisher keine befriedigende Analyse erhalten werden konnte. Sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

MS: *m/e* = 209 (16%), 208 (100%, M⁺), 207 (52%), 206 (23%), 192 (19%), 191 (22%), 180 (33%), 178 (17%), 167 (20%), 154 (82%), 141 (12%). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 195 (4.28), 303.8 (5.00), 363 (3.46), 381 (3.70), 398.5 (4.27), 462 (3.36), 469 (3.44), 485 (3.74), 497.5 nm (4.22).

C₁₄H₁₂N₂ (208.3) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 81.47 H 5.56 N 13.02

N-Acetyl-1,4;8,11-bisimino[14]annulen (**2b**): 50 mg **2a** werden in 5 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit 50 ml Eiswasser zersetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt kann durch Chromatographie mit Chloroform/Tetrahydrofuran (20/1) an Silicagel gereinigt werden. Ausb. 51 mg (58%), Schmp. 124°C (hellrote Kristalle aus Essigester/Methanol).

MS: *m/e* = 251 (16%), 250 (82%, M⁺), 208 (35%), 207 (95%), 206 (43%), 205 (45%), 192 (15%), 191 (24%), 180 (33%), 178 (29%), 167 (44%), 155 (23%), 154 (100%), 153 (25%), 152 (16%), 141 (13%). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) 231 (4.11), 281 (4.18), 330 (4.83), 387 (3.80), 474 (3.38), 503 (3.54), 513 nm (3.65).

C₁₆H₁₄N₂O (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.98 H 5.51 N 11.24

[3,3]/(2,5)Pyrrolophan (**12**): 40 mg **2a** werden in Essigester bei Normaldruck mit Platinoxid hydriert. **12** wird durch Chromatographie mit Benzol gewonnen und kann bei etwa 150°C im Ölpumpenvak. sublimiert werden. Ausb. 29 mg (71%), Schmp. 141°C.

¹H-NMR (CS₂): δ = 6.3 (breit, NH), 5.56 (4H), 2.50 (t, *J* = 6 Hz, 8H), 1.65–1.88 ppm (m, 4H). — MS: *m/e* = 214 (39%, M⁺), 196 (8%), 149 (10%), 121 (28%), 120 (70%), 119 (89%), 108 (67%), 107 (94%), 106 (100%), 95 (62%), 93 (65%).

C₁₄H₁₈N₂ (214.3) Ber. C 78.46 H 8.46 N 13.07 Gef. C 78.39 H 8.02 N 13.01

[173/76]