

## Synthese und einige Eigenschaften von Aza[17]annulenen<sup>1,2)</sup>

Herbert Röttele, Günter Heil und Gerhard Schröder\*

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

Eingegangen am 24. Februar 1977

Bei der Addition von Ethoxycarbonylnitren an dimeres Cyclooctatetraen  $C_{16}H_{16}$  (**1**) entstehen drei Monoaddukte **2**, **3** und **4**. Bei der Tieftemperaturphotolyse bildet sich aus **3** (in Pentan) ganz überwiegend *N*-(Ethoxycarbonyl)aza[17]annulene **5**, aus **4** entsteht neben **6** etwas **5**. Ein Konfigurationsvorschlag kann nur für **5** und nicht für **6** gegeben werden. Mit Kalium-*tert*-butylat bildet sich aus **5** und **6** das gleiche Aza[17]annulenyli-Anion (**8**), dessen Konfiguration aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hervorgeht. Der Stickstoff besetzt in **8** im Gegensatz zu **5** und **6** eine interne Position. Mit Essigsäure erhalten wir aus **8** das 1*H*-1-Aza[17]annulene **11** mit interner Stellung der NH-Gruppe. Die Photolyse der beiden tetracyclischen Aziridine **12** und **14** bringt dagegen ein 1*H*-1-Aza[17]annulene **13** mit nunmehr externer Anordnung der NH-Gruppe hervor. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf **8** beobachten wir *N*-Methylierung zu **15**, der jedoch Isomerisierung des Stickstoffs aus einer internen in eine externe Position vorausgehen muß. — Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von inneren und äußeren Protonen sowie die Konfigurations- und Konformationsstabilität bei den Aza[17]annulenen **5**, **6**, **8**, **11**, **13** und **15** werden kurz diskutiert.

### Synthesis and Some Properties of Aza[17]annulenes<sup>1,2)</sup>

Addition of ethoxycarbonylnitrene to dimeric cyclooctatetraene  $C_{16}H_{16}$  (**1**) leads to three monoadducts **2**, **3**, and **4**. **3** is transformed (in pentane solution) during low temperature photolysis mainly into *N*-(ethoxycarbonyl)aza[17]annulene **5**. In the same reaction **4** yields **6** and some **5**. It is possible to propose a configuration for **5** but not for **6**. Treatment of **5** and **6** with potassium *tert*-butoxide affords the same aza[17]annulenyli anion (**8**) the configuration of which is proven by its <sup>1</sup>H NMR spectrum. Contrary to **5** and **6**, the nitrogen in **8** occupies an internal position. 1*H*-1-Aza[17]annulene **11** with an internal position of the NH-group is generated upon protonation of **8** with acetic acid. However, a 1*H*-1-aza[17]annulene **13** which reveals an external arrangement of the NH-group is available *via* UV irradiation of the two tetracyclic aziridines **12** and **14**. With methyl iodide, **8** is *N*-methylated to **15**. This reaction has to be preceded by an isomerization which brings nitrogen in **8** from an internal into an external position. — The differences of the chemical shifts for inner and outer protons as well as the question of configurational and conformational stability are briefly discussed for aza[17]annulenes **5**, **6**, **8**, **11**, **13**, and **15**.

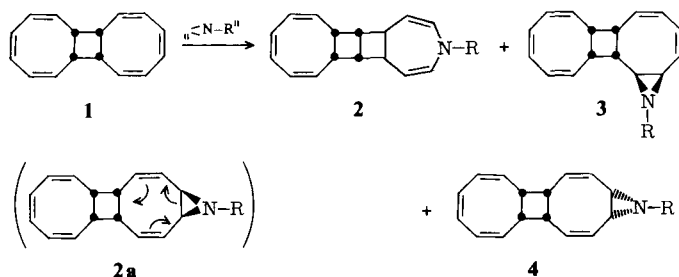
<sup>1)</sup> Annulene, 25. Mitteil.; 24. Mitteil.: W. Henne, G. Plinke und G. Schröder, Chem. Ber. **108**, 3753 (1975).

<sup>2)</sup> Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmitteilung publiziert: <sup>2a)</sup> G. Schröder, G. Heil, H. Röttele und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **84**, 474 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 426 (1972). — <sup>2b)</sup> G. Schröder, G. Frank, H. Röttele und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **86**, 237 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 205 (1974).

Von den monocyclischen höheren Vinylogen des Pyrrols mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen sind bis heute Aza[9]-<sup>3)</sup>, Aza[13]-<sup>2,4)</sup> und Aza[17]annulene<sup>2)</sup> publiziert worden. Diese Spezies sind jeweils mit dem [10]-, [14]- und [18]Annulen isoelektronisch. Neben den Stammkörpern kennt man noch überbrückte und/oder anellierte Systeme; als Beispiel sei auf zweifach anellierte methylenüberbrückte Bis-dehydro-aza[17]annulene<sup>5)</sup> verwiesen. In Vervollständigung unserer Kurzmitteilung<sup>2)</sup> berichten wir über die Aza[17]annulene **5**, **6**, **11**, **13**, **15** sowie das Aza[17]annuleny-Anion (**8**).

### Herstellung der Nitrenaddukte **2–4**

Die Nitrenaddukte **2–4** sind polycyclische Valenzisomere von Aza[17]annulenen. Wir wählten wiederum den photolytischen Weg<sup>6)</sup>, um daraus zu Aza[17]annulenen zu gelangen.



Tricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen (**1**)<sup>7)</sup> reagiert in Dichlormethan bei ca. 25°C mit „Ethoxycarbonylnitren“ [aus (4-Nitrophenylsulfonyloxy)carbamidsäureethylester und Triethylamin] zu einem Produktgemisch, dessen DC neben **1** und „polymeren Stoffen“ mindestens sechs Reaktionsprodukte erkennen läßt. Drei davon sind stark, die anderen nur schwach vertreten. Durch Säulenchromatographie und Umkristallisation sind die Nitrenaddukte **2–4**, geordnet nach zunehmender Retentionszeit bei der Säulenchromatographie, rein erhältlich. Die spektroskopischen und analytischen Daten (s. exp. Teil) stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang. **2** und **4** besitzen je eine Symmetrieebene, was durch Habitus und Integrationswerte der Absorptionssignale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegt wird. **3** ist ein asymmetrisches Molekül. Wir meinen, daß der Aziridinring in **3** wie im analogen Epoxid<sup>8)</sup> eine *exo*-Position<sup>9)</sup>

<sup>3)</sup> A. G. Anastassiou, Acc. Chem. Res. **5**, 281 (1972); A. G. Anastassiou und S. W. Eachus, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2537 (1972); R. T. Seidner und S. Masamune, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 149.

<sup>4a)</sup> G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. **108**, 3736 (1975). — <sup>4b)</sup> A. G. Anastassiou und R. L. Elliott, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5257 (1974); A. G. Anastassiou, R. L. Elliott und E. Reichmanis, ebenda **96**, 7823 (1974).

<sup>5)</sup> 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).

<sup>6)</sup> G. Schröder, Pure Appl. Chem. **44**, 925 (1975), dort weitere Literaturangaben.

<sup>7)</sup> G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 130 (1966).

<sup>8)</sup> G. Schröder, G. Plinke und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **111**, 99 (1978), nachstehend.

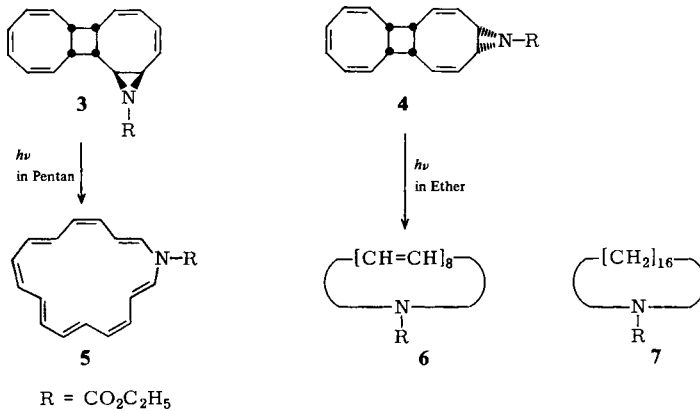
<sup>9)</sup> *endo* und *exo* in bezug auf die nahe gelegene Doppelbindung des anderen Achtringes.

einnimmt. Der Aziridinring in **4** kann sich nur in *endo*-Position befinden, da bei *exo*-Anordnung – **2a** – Cope-Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile eintritt. Nur so können wir die Bildung von **2** deuten. Analoge Beispiele sind bekannt<sup>4a)</sup>.

### Photolyse der Nitrenaddukte **2**–**4**

**2**–**4** wurden einzeln in Ether oder Pentan (ca.  $10^{-3}$  M Lösung) bei ca.  $-70$  bis  $-105^{\circ}\text{C}$  mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die Trennung der Produkte erfolgte durch Säulenchromatographie.

Bei der Belichtung von **2** in Ether oder Pentan entsteht eine gelbe Lösung von deutlich geringerer Farbintensität als bei **3** und **4**. Weder das DC noch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes geben einen Hinweis auf das Vorliegen von *1H-1-Aza*[17]-annulen-1-carbonestern.



Bei der Bestrahlung von **3** in Ether erhält man ein Gemisch von ca. 3 Teilen **5** und 1 Teil eines unbekanntenen Isomeren. Weder durch Säulenchromatographie noch durch Umkristallisation gelingt Auftrennung und Reinigung. In Pentan bildet sich dagegen ganz überwiegend rotes, kristallines **5** (33%).

Photolyse von **4** in Pentan oder Ether führt neben **6** (36%) auch zu sehr geringen Anteilen an **5**. Nach Chromatographie wurde **6** in roten Kristallen erhalten.

### Die *1H-1-Aza*[17]annulen-1-carbonester **5** und **6**

**5** und **6** sind luftempfindlich und bis ca.  $80^{\circ}\text{C}$  thermisch einigermaßen beständig.

Bei der katalytischen Hydrierung nehmen beide Annulene je acht Moläquivalente Wasserstoff auf. Es entsteht jeweils die gleiche farblose ölige Flüssigkeit, der *1-Aza*-cycloheptadecan-1-carbonester **7**, dessen Konstitution durch die analytischen und spektroskopischen Daten bewiesen wird.

In Abb. 1 sind die leicht temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** aufgetragen. Bei  $26^{\circ}\text{C}$  findet man je ein scharfes Quartett ( $\tau = 5.7$ ) und Triplet ( $\tau = 8.6$ ) für die Ethylprotonen der externen<sup>4a)</sup> Carbamatgruppe.

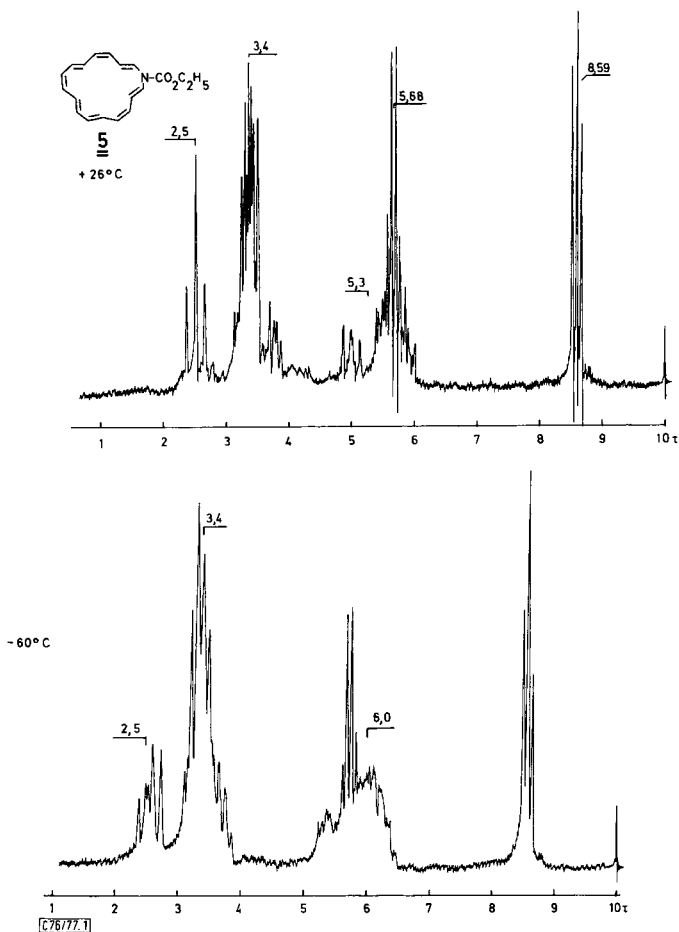


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** in CS<sub>2</sub>, 100 MHz, 26 und -60°C, TMS als innerer Standard

Im olefinischen Bereich werden drei Absorptionsbereiche im Verhältnis 2:9:5 sichtbar, der erste mit Schwerpunkt bei  $\tau = 2.5$  (2.5)<sup>10)</sup>, der zweite um 3.4 (3.4)<sup>10)</sup> und der dritte zentriert um ca. 5.3 (6.0)<sup>10)</sup>. Im Molekül wird anscheinend im Magnetfeld ein schwacher diamagnetischer Ringstrom induziert, der die Signale von inneren Protonen (H<sub>i</sub>) relativ zu denen von äußeren Protonen (H<sub>e</sub>) nach höherem Feld verschiebt. Demnach weist das Molekül 5 innere und 11 äußere Protonen auf. Die beiden dem Stickstoff benachbarten Protonen ( $\alpha$ -Protonen) erscheinen bei 26°C als 2 Dubletts ( $J = 14$  Hz), die sich zu einem Triplet überlagern ( $\tau = 2.5$ ). Die zugehörigen Doppelbindungen sind *trans*-konfiguriert. Die beiden  $\beta$ -Protonen sind somit innere Protonen. Doppel-

<sup>10)</sup> Die  $\tau$ -Werte in Klammern beziehen sich auf das Spektrum bei -60°C.

<sup>11)</sup> Innere Protonen können nur an *trans*-Doppelbindungen bzw. transoiden Bindungen sitzen. Wir kennen kein Annulen, in dem innere Protonen eine *cis*-Doppelbindung bzw. cisoiden Bindung besetzt halten.

resonanzexperimente zeigen, daß ihre Signale von denen der Methylengruppe im Spektrum bei 26°C verdeckt sind. Den  $\beta$ -Protonen müssen sich zwei äußere  $\gamma$ -Protonen anschließen<sup>11)</sup>. Gehen wir davon aus, daß der von *Plinke* für das [17]Annuleny-Anion<sup>12)</sup> und ein Oxa[17]annulen<sup>8)</sup> abgeleitete Perimeter auch hier zutrifft, besitzt **6** die gezeigte Struktur. Die schwache, aber deutlich erkennbare Zunahme der Differenz der Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen von  $H_i$  und  $H_o$  beim Abkühlen der Probe (Abb. 1) ist verständlich<sup>13)</sup> und wurde erwartet.

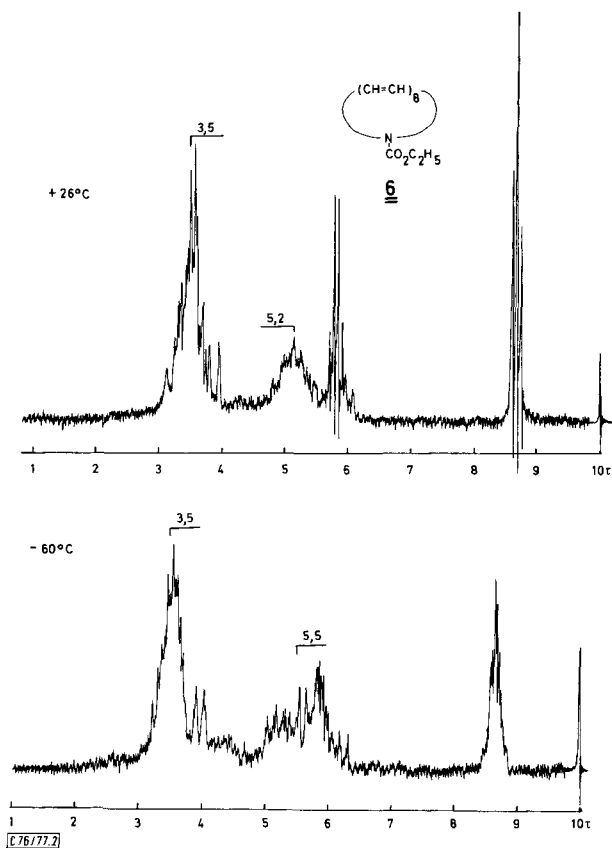


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6** in CS<sub>2</sub>, 100 MHz, 26 und -60°C, TMS als innerer Standard

<sup>12)</sup> G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **85**, 350 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 325 (1973).

<sup>13)</sup> Tiefere Temperaturen erhöhen die Population von stärker eingeebneten Konformationen. Die Folge ist eine größere Differenz der chem. Verschiebungen von  $H_i$  und  $H_o$ . Ein solches Verhalten zeigen z. B. [18]Annulene<sup>14)</sup> und disubstituierte [18]Annulene<sup>15)</sup>. Ferner deutet sich dieses Verhalten bei einem *N*-(Ethoxycarbonyl)aza[13]annulen<sup>4a)</sup> an.

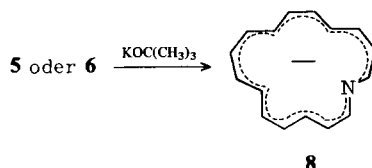
<sup>14)</sup> F. Sondheimer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **297**, 173 (1967); Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer und R. Wolovsky, *Proc. Chem. Soc., London* **1964**, 394.

<sup>15)</sup> G. Schröder, R. Neuberg und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **84**, 36 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 51 (1972).

Abb. 2 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** bei 26 und  $-60^\circ\text{C}$ . Für die 16 Annulenprotonen finden wir zwei Signalgruppen, die eine um  $\tau = 3.5$  (3.5)<sup>10)</sup> (10H), die andere um 5.2 (5.5)<sup>10)</sup> (6H). Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_o$  und  $\text{H}_i$  werden wieder durch einen schwachen, im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstrom in **6** erklärt. Das Spektrum gibt nur unzureichende Informationen für die Konstitutionsbestimmung. Wir wissen nur, daß im Gegensatz zu **5** ein Signal für äußere  $\alpha$ -Protonen bei relativ tiefem Feld fehlt.

### Das Aza[17]annulenyl-Anion (**8**)

**5** und **6** wurden einzeln in absol. Tetrahydrofuran (THF) unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $0^\circ\text{C}$  mit einem Überschuß an Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von orange nach blaugrün um. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde jeweils von der filtrierten Lösung ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 3) aufgenommen. Die Spektren stimmen überein. Sowohl aus **5** als auch aus **6** entsteht das gleiche Aza[17]annulenyl-Anion (**8**)<sup>2)</sup>. Daraus folgern wir, daß analog den Aza[13]annulenyl-Anionen<sup>4a)</sup> auch Aza[17]annulenyl-Anionen konfigurationslabil sind<sup>16)</sup>.



Aus **5** und **6** mit unterschiedlicher Konfiguration und jeweils externer Stellung des N-Atoms bildet sich **8** mit interner Position des N-Atoms.

**8** ist sehr luftempfindlich, aber thermisch recht stabil. Nach 1stündigem Erwärmen der NMR-Probe auf  $120^\circ\text{C}$  sind im Spektrum keine Veränderungen sichtbar. Die Konstitution von **8** wird aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Doppelresonanzexperimenten hergeleitet.

Wie ersichtlich, wird in **8** im Magnetfeld ein starker diamagnetischer Ringstrom induziert. Die Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_o$  und  $\text{H}_i$  liegen immerhin 14 ppm auseinander. **8** besitzt laut Integration 12  $\text{H}_o$  und 4  $\text{H}_i$ .

Die beiden dem Stickstoff benachbarten Protonen 2- und 17-H absorbieren als zwei überlagernde Dubletts mit  $\tau = -0.35$  ( $J = 6$  und 7 Hz). Die  $\beta$ -Protonen sind aufgrund dieser Kopplungskonstanten *cis*-konfiguriert. Sie werden durch Doppelresonanzexperimente lokalisiert. Bestrahlung des Signals der  $\alpha$ -Protonen 2- und 17-H um  $\tau = -0.35$  verändert das doppelte Dublett bei  $\tau = 1.40$  ( $J = 6$  und 13 Hz) sowie das bei  $\tau = 2.70$  ( $J = 7$  und 10 Hz). Ein  $\gamma$ -Proton steht in *trans*-, das andere in *cis*-Position zum jeweiligen  $\beta$ -Proton 16- bzw. 3-H, was die Kopplungskonstanten von 13 und 10 Hz belegen. Informativ ist noch das Triplet bei  $\tau = 2.05$  ( $J = 10$  Hz; 10-H). Habitus und

<sup>16)</sup> Wird die Reaktion zwischen **5** oder **6** mit Base NMR-spektroskopisch verfolgt, so erkennt man zu Beginn zusätzliche Signale um  $\tau = -0.3$ , 14.4 und 15.7, die langsam auf Kosten derer von **8** verschwinden. Hier liegen thermolabile Aza[17]annulenyl-Anionen unbekannter Struktur vor.

Kopplungskonstante beweisen, daß die nachbarständigen Protonen *cis*-konfiguriert sind <sup>17)</sup>.

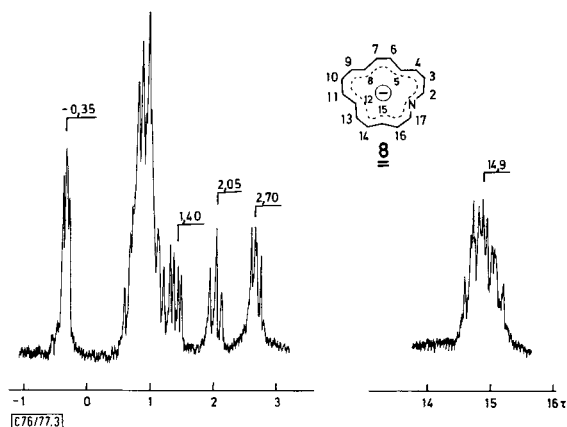
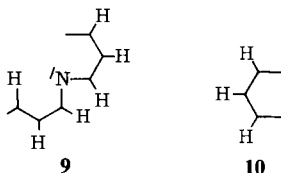


Abb. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** in THF, 100 MHz, bei 26°C, TMS als äußerer Standard

Die vier inneren Protonen absorbieren als Multipllett – das in erster Näherung durch Überlagerung von drei Triplets und einem doppelten Dublett mit jeweils geringfügig verschiedenen chemischen Verschiebungen entsteht –, zentriert um  $\tau = 14.9$ . Die Kopplungskonstanten sind für die drei Triplets und das doppelte Dublett ablesbar, sie betragen  $J = 12 - 14.5$  Hz (*trans*-Kopplungen).

Die bisherigen Ergebnisse legen für das Aza[17]annuleny-Anion die Strukturelemente **9** mit nach innen weisendem freiem Elektronenpaar am Stickstoff sowie **10** fest.



Das Anion enthält formal vier *trans*-Doppelbindungen ( $4H_i$ ). Diese Befunde und die Annahme eines relativ spannungsarmen Moleküls fordern als Struktur **8**. Als Alternative dazu ist ein Stellungsisomeres möglich, in dem der Stickstoff – unter Beibehaltung der für **8** angegebenen Numerierung – die Position 5 besetzt hält.

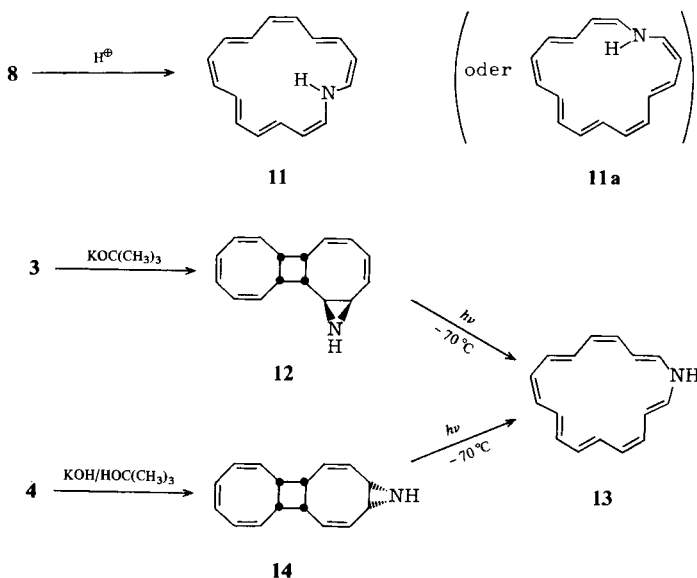
### Die 1*H*-1-Aza[17]annulene **11** und **13**

Bei der Hydrolyse von **8** mit wassergesättigtem essigsauerm Ether tritt momentan ein Farbumschlag von blaugrün nach rot ein. Nach der Chromatographie an Kieselgel erhält man kristallines, tiefrotes 1*H*-1-Aza[17]annulen, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eindeutig von einem Isomeren beherrscht wird, dem wir die Struktur **11** zuordnen.

<sup>17)</sup> Diese vom „Normalwert“ bei  $\tau = 0.5 - 1.1$  der anderen äußeren Protonen abweichende Lage wird von uns durch eine relativ hohe Elektronendichte am zugehörigen C-Atom erklärt. Analoge Verhältnisse liegen bei einem [17]Annuleny-Anion <sup>12)</sup> mit gleichem Perimeter wie **8** vor.

Durch Behandlung von **3** und **4** mit Kalium-*tert*-butylat bzw. -hydroxid in *tert*-Butylalkohol/Ether sind die tetracyclischen Aziridine **12** und **14** zugänglich, deren Photolyse bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zum gleichen kristallinen, roten 1*H*-1-Aza[17]annulen **13** führt.

Die Handhabung von **11** und **13** wird durch die große Oxidationsempfindlichkeit erschwert.



Auffallend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** (Abb. 4) sind die kleinen Signale bei  $\tau = 3.8$ , 5.1 und 6.2, die wir einem Isomeren von **11** zuordnen, das mit diesem im Gleichgewicht zu stehen scheint. Beim Abkühlen der Probe in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  auf  $-40^{\circ}\text{C}$  verschwinden sie; beim Erwärmen treten sie wieder auf. Weitere Absorptionen des Isomeren verbergen sich unter den Signalen, die ganz überwiegend **11** zukommen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** läßt fünf Signalgruppen erkennen [ $\tau = 2.6$  ( $9\text{H}_o$ ), 3.35 ( $2\text{H}_o$ ), 4.24 ( $1\text{H}_o$ ), 7.78 ( $2\text{H}_i$ ), 8.5 ( $3\text{H}_i$ )]. Neun äußere Protonen absorbieren als relativ schwach aufgespaltenes Multipllett um  $\tau = 2.6$ . Beim Abkühlen auf  $-60^{\circ}\text{C}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) setzen sich die Signale der beiden  $\alpha$ -Protonen 2- und 17-H als zwei sich überlagernde Dubletts ( $J = 8.0/8.2$  Hz) nach tieferem Feld ( $\tau = 1.96$ ) ab. Durch Doppelresonanzexperimente lassen sich die beiden  $\beta$ -Protonen 3- und 16-H bei  $\tau = 3.24$  (dd,  $J = 8.0/11.2$  Hz) bzw. 3.46 (dd,  $J = 8.2/12.3$  Hz) lokalisieren (Spektrum bei  $26^{\circ}\text{C}$ , Abb. 4). Damit sind zusätzlich zu den neun  $\text{H}_o$  bei  $\tau = 2.6$  zwei weitere äußere Protonen festgelegt. Ein zwölftes äußeres Proton erscheint als Triplet bei  $\tau = 4.24$  ( $J = 8.5$  Hz). Es hat somit zwei *cis*-konfigurierte Protonen als Nachbarn. In Analogie zum [17]Annulenylnion<sup>12</sup>), das den gleichen Perimeter wie **11** aufweist und dessen NMR-Spektrum ein Triplet für zwei  $\text{H}_o$  bei relativ hohem Feld zeigt, ordnen wir es 10-H zu. Fünf innere Protonen begegnen uns in den beiden nicht scharf getrennten Absorptionsbereichen um  $\tau = 7.78$  ( $2\text{H}_i$ ) und 8.5 ( $3\text{H}_i$ ). Wir erkennen in der zuerst genannten Gruppe ein Triplet bei  $\tau = 7.56$  ( $J = 13.5$  Hz) und das Dublett eines Dubletts bei 8.0 ( $J = 11/15$  Hz). Es



schließen sich an bei  $\tau = 8.45$  ein pseudo-Triplett ( $J = 12.3$  Hz) und bei 8.6 ein Dublett eines Dubletts ( $J = 10/15.5$  Hz). Schüttelt man die Probe mit  $D_2O$ , so reduziert sich die Intensität der Absorption bei  $\tau = 8.5$  auf 2H. Das Integrationsverhältnis  $H_o : H_i$  ist jetzt 12 : 4. Der H/D-Austausch findet ausschließlich am Stickstoff statt; die relativen CH-Intensitäten bleiben unverändert.

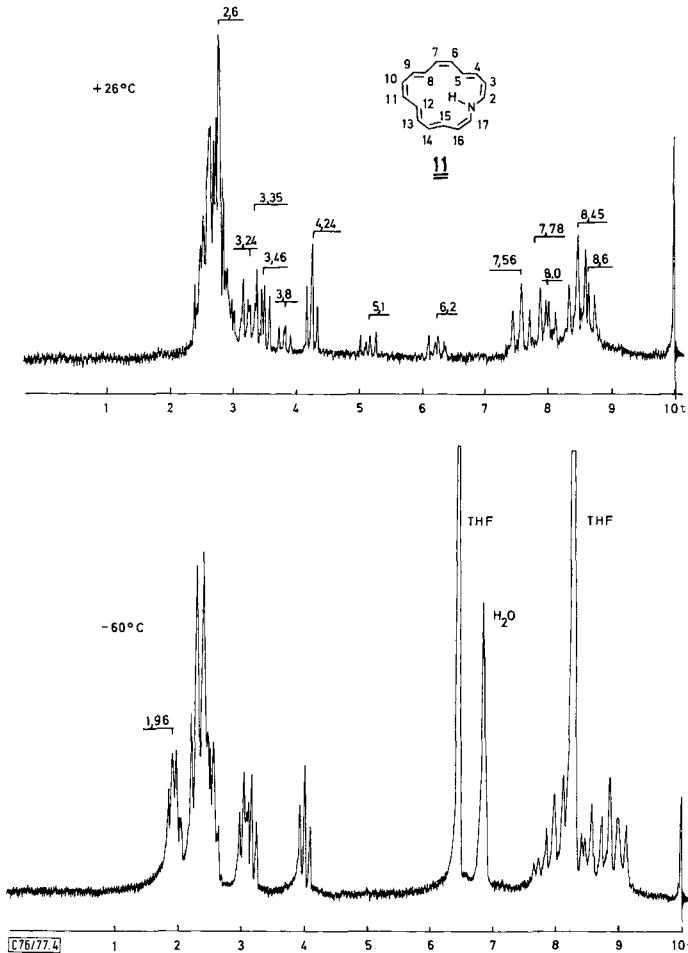


Abb. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** in  $\text{CS}_2$  ( $26^\circ\text{C}$ ) und in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $-60^\circ\text{C}$ ), 100 MHz, TMS als innerer Standard. Die THF-Signale erscheinen um  $\tau = 6.3$  und  $8.2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -Spuren geben sich bei  $\tau = 6.9$  zu erkennen (Spektrum bei  $-60^\circ\text{C}$ )

Das in Abb. 5 erscheinende Spektrum von **13** zeigt drei voneinander abgesetzte Multi-plets zentriert um  $\tau = 2.68$ ,  $8.1$  und  $9.05$  im Verhältnis 12 : 4 : 1. Das Molekül zeigt 12 äußere und 5 innere Protonen. Schüttelt man die Probe mit  $D_2O$ , so verringert sich die Intensität der 12  $H_o$  bei  $\tau = 2.68$  um 1H. Das NH-Proton weist somit nach außen. In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  und bei  $-60^\circ\text{C}$  erscheint dieses übrigens als Triplett um  $\tau \approx -0.08$  (1H). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  von  $-40$  bis  $-60^\circ\text{C}$  (Messungen bei tieferen

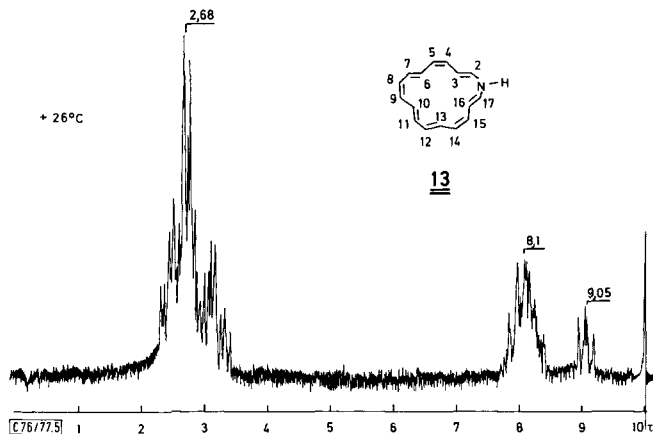


Abb. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** in  $\text{CS}_2$ , 100 MHz, bei  $26^\circ\text{C}$ , TMS als innerer Standard

Temperaturen waren aus technischen Gründen nicht durchführbar) eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Leider ist immer ein Teil der Signale von  $\text{H}_i$  durch Signale von Spuren von Diethylether überlagert. Aus diesem Grunde verzichten wir auch auf eine Wiedergabe des Tieftemperaturspektrums. Bei  $-60^\circ\text{C}$  erkennt man sechs Absorptionsbereiche:  $\tau \approx -0.08$  (verbreitertes t,  $J = 6.5$  Hz, 1H, NH), 1.93 (m, 2  $\alpha$ -H), 2.3 (m, 8H), 3.0 (dd,  $J = 10/8$  Hz, 1H, 8-H), 8.75 (t,  $J = 13.5$ , 1H<sub>i</sub>), 9.1 (m, 2H<sub>i</sub>), 9.7 (pseudo-q, zwei sich überlagernde Triplets bei 9.65 und 9.75,  $J = 12$  Hz, 2 $\beta$ -H<sub>i</sub>). Ausgehend vom NH-Proton lassen sich durch Doppelresonanzexperimente die  $\alpha$ -Protonen bei  $\tau = 1.93$  und von hier aus die  $\beta$ -Protonen bei  $\tau = 9.7$  lokalisieren. Aus den relevanten Kopplungskonstanten folgt, daß die  $\beta$ -Protonen sowohl zu den  $\alpha$ - als auch  $\gamma$ -Protonen *trans*-konfiguriert sind. Das von den übrigen Absorptionen der äußeren Protonen abgesetzte pseudo-Triplett  $\tau = 3.0$  ordnen wir 8-H zu. Es hat, wie  $J = 10$  bzw. 8 Hz zeigt, zwei *cis*-konfigurierte Protonen als Nachbarn. Die Summe aller dieser Informationen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beweist u. E. die Konfiguration **13**.

### Methylierung von **8**

Eine Methylierung von **8** vom Ringinnern ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Einer *N*-Methylierung muß daher eine Isomerisierung des Stickstoffs im Anion **8** aus der internen in eine externe Position vorausgehen. Bei der Umsetzung von **8** in THF mit überschüssigem Methyljodid bei Raumtemperatur schlägt die blaugrüne Farbe des Anions **8** allmählich in die dunkelrote des *N*-Methylaza[17]annulens **15** um. Nach Säulenchromatographie isoliert man mit 62% Ausbeute tiefrote **15**, das – wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt – ein Gemisch dreier Isomerer darstellt. Aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisieren tief dunkelrote Kristalle mit ähnlichem Isomerenverhältnis aus.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 6) von säulenchromatographisch gereinigtem **15** zeigt bei  $26^\circ\text{C}$  drei Absorptionen für Methylprotonen,  $\tau = 6.22$  (als Flanke), 6.24 und 6.30, deren relative Intensitäten von den jeweiligen Bedingungen der Umsetzung des Anions **8** mit  $\text{CH}_3\text{I}$  abhängig zu sein scheinen. Die Lage der  $\text{CH}_3$ -Signale ist nur mit einer nach

außen weisenden  $\text{CH}_3$ -Gruppe vereinbar<sup>18)</sup>; der Stickstoff besetzt in **15** eine externe Position.

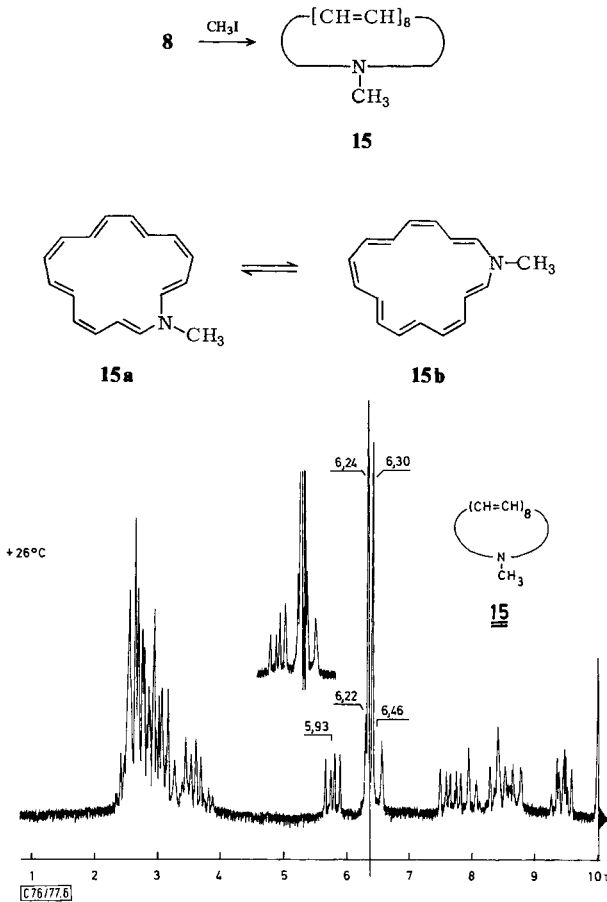


Abb. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** in  $\text{CCl}_4$  (herausgezeichneter Teilbereich in  $\text{CS}_2$ ), 100 MHz, bei  $26^\circ\text{C}$ , TMS als innerer Standard

Aus dem Verhältnis von 11 äußeren (zentriert um  $\tau \approx 2.8$ ) zu 5 inneren Protonen (zentriert um  $\tau \approx 9.4$ ) im Tieftemperaturspektrum ( $-60^\circ\text{C}$ ) von **15** schließen wir auf den gleichen Perimeter wie in **8**. Im Gegensatz zu **8**, **11** und **13** lassen sich bei **15** im Spektrum bei  $-60^\circ\text{C}$  die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen nicht lokalisieren.

Bei  $26^\circ\text{C}$  (Abb. 6) sind zwei Signale um  $\tau = 5.93$  und  $6.46$  bemerkenswert. Sie sind temperaturabhängig. Beim Abkühlen wandern sie nach anfänglicher Verbreiterung zu gleichen Teilen in den Absorptionsbereich der äußeren und inneren Protonen. Diese Temperaturabhängigkeit kann nur mit einer Rotation einer dem Stickstoff benachbarten *trans*-Doppelbindung erklärt werden. Die zugehörigen Kopplungskonstanten sind ablesbar. Sie betragen für das Dublett 14 Hz und für das Dublett eines Dubletts 14 und

<sup>18)</sup> Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des *N*-Methylpyrrols absorbiert bei  $\tau = 6.48$ .

9 Hz. Aus dem d mit  $J = 14$  Hz folgt die Nachbarschaft zum Stickstoff. Die relativen Intensitäten der beiden gemittelten Protonen betragen 1.3–1.4H. Daraus läßt sich in etwa die Konzentration der beiden Isomeren mit ausgeprägter konformativer Beweglichkeit abschätzen; sie beträgt 60–70%. Aus Modellbetrachtungen und unter Berücksichtigung der Annahme, daß **15** den gleichen Perimeter wie **8** aufweist, schlagen wir versuchsweise für die beiden in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Konformeren die Strukturen **15a** und **b** vor.

Strukturvorschläge für die beiden anderen *N*-Methylaza[17]annulene können wir nicht machen.

### Zusammenfassende Diskussion

Das Ausmaß an  $\pi$ -Bindungsdelokalisation, qualitativ erkennbar an einer Trennung von inneren und äußeren Protonenresonanzsignalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, unterscheidet sich sehr deutlich bei den einzelnen vorgestellten Aza[17]annulenen. **6** zeigt eine sehr geringe (ca. 2 ppm) und **5** eine geringe Trennung (ca. 3 ppm) dieser Signale. Bei den NH-Annulenen **11** und **13** ist dieser Wert auf ca. 5 bzw. 6 ppm angewachsen. Für die *N*-Methyl-Annulene **15** finden wir ca. 6.6 ppm. Beim Anion **8** wird die maximale Differenz von 14.2 ppm festgestellt. Diese Befunde entsprechen denen anderer Azaannulene und werden in gleicher Weise interpretiert<sup>19)</sup>.

Aza[17]annulenyli-Anionen sind konfigurationslabil. Wie bei den höhergliedrigen carbocyclischen Annulenen begegnet uns stets die thermodynamisch stabilste Spezies. Im vorliegenden Fall ist es **8**.

Die Aza[17]annulene **5**, **6**, **11**, **13** und **15** sind konfigurationsstabil. Zur Erklärung dieses Phänomens wird auf eine früher gegebene Deutung verwiesen<sup>4a)</sup>.

Bei den NH- und  $\text{NCH}_3$ -Aza[17]annulenen **11**, **13** und **15** spiegeln die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine gewisse konformative Beweglichkeit wider. Zahl und Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen ändern sich dabei nicht.

Für die großzügige Unterstützung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und insbesondere der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 8, Perkin-Elmer Spektrometer. – UV-Spektren: Beckman DK-2 oder Cary 14-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT CH 5-Gerät. – 100-MHz-NMR-Spektren: Jeol JNM-MH 100.

Als Adsorbentien für die Säulenchromatographie dienten: Merck Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, gemischt mit 1.5% anorganischem Fluoreszenzindikator (254 nm); Woelm Aluminiumoxid basisch und neutral, auf Akt.-St. III eingestellt. Für die präparative Schichtchromatographie (DC) wurde Merck Kieselgel 60, PF<sub>254</sub> benutzt. Sämtliche Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden gereinigt.

*Nitrenaddukte 2–4*: In eine Lösung von 15 g (0.075 mol) **1**<sup>7)</sup> und 30 g (0.105 mol) (4-Nitrophenylsulfonyloxy)carbamidsäure-ethylester in 240 g Dichlormethan werden unter heftigem Rühren während 1.5 h bei 10–20°C 16 g (0.16 mol) Triethylamin in 10 g Dichlormethan getropft. Man rührt noch 3 h bei 25°C, gießt in 500 ml Pentan und saugt vom ausgefallenen Triethyl-

<sup>19)</sup> Weitere Erläuterungen Lit. <sup>4a)</sup>.

ammonium-4-nitrobenzolsulfonat ab. Das Filtrat wird dreimal mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleiben 17 g eines ölig-kristallinen, braunen Rückstandes, der an Kieselgel mit Fluoreszenzindikator in Trockensäulen (100 cm × 3 cm) chromatographiert wird. Man eluiert mit Pentan/Ether (9 : 1). Am schnellsten wandert **1** (davon werden 8 g zurückerhalten), es folgen **2**, **3** und **4**. Die öligen bis festen Produkte dieser ersten vier Fraktionen sind nach ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und DC bereits weitgehend rein. **2–4** werden durch zweimalige Kristallisation aus Methanol rein erhalten.

*6-Azatetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,9</sup>]heptadeca-4,7,12,14,16-pentaen-6-carbonsäure-ethylester* (Addukt **2**): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 74°C (aus Methanol), Ausb. 10% (bez. auf umgesetztes **1**). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> [nm] (ε) = 230 (23 000), 265 sh (2000). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern): τ = 3.15 (d, J = 10 Hz, 2H), 4.10 (schmales pseudo-s, 4H), 4.27 (schmales pseudo-s, 2H), 5.20 (pseudo-d, J = 10 Hz, 2H), 5.75 (q, J = 7 Hz, 2H), 6.47 (m, 4H), 7.53 (m, 2H), 8.66 (t, J = 7 Hz, 3H).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74  
**2**: Gef. C 76.90 H 7.16 N 5.01 Molmasse 295 (MS)  
**3**: Gef. C 76.98 H 7.23 N 4.97 Molmasse 295 (MS)  
**4**: Gef. C 77.16 H 7.20 N 4.82 Molmasse 295 (MS)

*4-Azatetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-carbonsäure-ethylester* (Addukt **3**): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 64°C (aus Methanol), Ausb. 20%. – UV (Cyclohexan): λ<sub>sh</sub> [nm] (ε) = 230 (7200), 260 (2100). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern): τ = 3.80–4.70 (mehrere m, 10H), 5.92 (q, J = 7 Hz, 2H), 6.45–7.20 (mehrere m, 5H), 7.76 (m, 1H), 8.77 (t, J = 7 Hz, 3H).

*6-Azatetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-carbonsäure-ethylester* (Addukt **4**): Farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 93°C (aus Methanol), Ausb. 9%. – UV (Cyclohexan): λ<sub>sh</sub> [nm] (ε) = 262 (1900). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern): τ = 4.27 (sehr schmales m, 10H), 5.90 (q, J = 7 Hz, 2H), 6.50 und 6.66 (zwei m, zueinander symmetrisch, je 2H), 7.02 (s, 2H), 8.73 (t, J = 7 Hz, 3H).

*Photolyse von 2*: 300 mg **2** in 1.2 Liter Pentan werden bei ca. –95°C 45 min mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die Lösung färbt sich gelb. Längere Bestrahlungsdauer läßt die Farbtintensität unverändert. Beim Abziehen des Pentans im Rotationsverdampfer flocken ca. 100 mg Substanz aus. Der Rückstand wird an Kieselgel (Säule 80 cm × 2.5 cm, Pentan/Ether 9 : 1) bei ca. 10°C chromatographiert. Man erhält **2** zurück, das durch eine Verbindung verunreinigt ist, deren <sup>1</sup>H-NMR-Signale **2** sehr ähnlich sind. Aza[17]annulene sind nicht nachweisbar. Sollten sie sich gebildet haben, so polymerisieren sie schon beim Abziehen des Pentans.

*Photolyse von 3*: 300 mg **3** in 1.2 Liter Pentan werden im Bereich von –70 bis –105°C 45 min wie vorstehend bestrahlt. Anschließend zieht man das Pentan bei einer Badtemp. von 30–40°C im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird an Kieselgel (Säule 50 cm × 2.5 cm, Pentan/Ether 9 : 1) bei 16°C chromatographiert. Es bilden sich zwei rote Zonen aus. Die Hauptmenge (1. Zone) besteht aus **5**, die 2. Zone aus sehr wenig **6**. Man zieht das Lösungsmittel ab und nimmt mit ca. 3 ml Ether/Pentan (etwa 1 : 1) auf. Innerhalb eines Tages scheiden sich bei –18°C 84 mg roter kristalliner *1H-1-Aza[17]annulen-1-carbonsäure-ethylester 5* ab. Man filtriert und wäscht mit wenig kaltem Pentan/Ether nach. Aus dem erneut eingeeengten Filtrat kristallisieren im Laufe von 1–2 Tagen weitere 17 mg **5** aus. Die erste und zweite Kristallfraktion zeigen übereinstimmende

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Gesamtausb. 101 mg (33%), Schmelzbereich 95–102°C (aus Pentan/Ether, unter Zers.). – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 246 (25000), 318 (70000), 420 (8000). – NMR s. Text.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17

5: Gef. C 76.98 H 7.16 Molmasse 295 (MS)

6: Gef. C 76.93 H 7.28 Molmasse 295 (MS)

*Photolyse von 4*: 210 mg **4** in 1.2 Liter Ether werden bei –70°C 30 min wie bei **2** belichtet. Schon beim Abziehen des Ethers im Rotationsverdampfer beginnt roter *1H-1-Aza[17]annulen-1-carbonsäure-ethylester 6* zu kristallisieren. Die Mutterlauge enthält wenig **5**. Es ist vorteilhaft, vor der Umkristallisation **6** in Ether gelöst über eine kurze Kieselgelsäule zu „filtrieren“, um Polymere zu entfernen. Ausb. 76 mg (36%), Schmp. 111–113°C (Zers.). – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 242 (22000), 306 (72000), 408 (10000).

*Katalytische Hydrierung von 5 bzw. 6 zu 1-Azacycloheptadecan-1-carbonsäure-ethylester (7)*: 57 mg **5** bzw. 60 mg **6** werden in 10 ml Methanol gelöst und in einer Mikrohydrierapparatur mit Pd/C als Katalysator bis zur Sättigung hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das jeweils verbleibende farblose Öl i. Vak. destilliert, Ölbad 70–80°C/0.4 Torr. Aus **5** und **6** entsteht das gleiche monocyclische Urethan **7** in 70–80proz. Ausb. – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern):  $\tau$  = 5.96 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H), 6.85 (pseudo-t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 8.67 (breiteres pseudo-s, das teilweise die CH<sub>3</sub>-Gruppe verdeckt, 31H).

C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub> (311.5) Ber. C 73.26 H 11.97 Gef. C 73.25 H 11.98 Molmasse 311 (MS)

*Aza[17]annuleny-Anion (8)*: 18 mg **5** werden unter Stickstoff in ca. 0.75 ml absol. THF gelöst. Bei 0°C gibt man unter Rühren 40 mg Kalium-*tert*-butylat in zwei Portionen zu. Die Farbe schlägt sofort von orange nach blaugrün um. Man rührt noch 30–45 min bei Raumtemp. und drückt dann die Lösung von **8** mit Stickstoff bei 25°C über einen Glaswattebausch durch eine Teflonkapillare in ein NMR-Probenrohr.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entsteht aus **6** ebenfalls **8**. – NMR s. Text.

*1H-1-Aza[17]annulen 11*: Zu einer THF-Lösung von **8** (aus 94 mg **5** oder **6**, s. oben) werden unter Rühren 80 ml wassergesättigter Ether gegeben, der mit ca. 20 Tropfen Eisessig angesäuert ist. Die Farbe schlägt sofort nach rot um. Die Lösung wird zweimal mit je 40 ml Wasser unter Stickstoff gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0°C im Rotationsverdampfer und chromatographiert den Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (20 cm × 2.5 cm, Pentan/Ether 20:1) bei 15°C. **11** läuft allen Verunreinigungen voraus; Ausb. ca. 55% (39 mg) rote luftempfindliche Kristalle. Ein Schmp. bzw. Zers.-P. läßt sich nicht bestimmen. Man beobachtet lediglich eine Farbaufhellung; d. h. **11** polymerisiert anscheinend. – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 261 (19000), 353 (50000),  $\lambda_{\text{sh}}$  = 445 (4700), 532 (1600), 570 (900), 646 (200). Die Extinktionswerte sind Minimalwerte, da **11** bei der Vorbereitung zur Messung teilweise polymerisiert. NMR s. Text. Wegen Luftempfindlichkeit wurde auf eine CH-Analyse verzichtet.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223.3) Molmasse 223 (MS)

*4-Azatetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (12)*: 354 mg **3** in 20 ml Ether werden bei 0°C unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 1.5 g Kalium-*tert*-butylat in 7.5 ml *tert*-Butylalkohol/40 ml nicht getrocknetem Ether getropft. Man rührt noch 3 h bei 0°C, gießt auf Eiswasser und extrahiert dreimal mit je ca. 50 ml Ether. Die Etherlösung wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand kristallisiert im Kühlschrank. 237 mg (88%), Schmp. 69–71°C (aus Pentan). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{sh}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 230 (6800), 267 (1600). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern):  $\tau$  = 3.90–4.70 (mehrere m, 10H), 6.64 (m, 3H), 7.39 (m, 2H), 8.02 (m, 1H), 9.47

(breites s, 0,8H, NH). Auf eine CH-Analyse wurde verzichtet, da **12** nie ganz rein vorlag. Die Photolyse von kristallinem Rohprodukt **12** gibt befriedigende Resultate (s. unten).

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Molmasse 223 (MS)

6-Azatetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (**14**): 385 mg **4** in 20 ml Ether werden bei 0°C unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 1.0 g pulverisiertem Kaliumhydroxid in 7.5 ml *tert*-Butylalkohol sowie 40 ml Ether getropft. Es wird wie bei **12** beschrieben weitergearbeitet. Man erhält 221 mg kristallines Rohprodukt (76%), Schmp. 121–123°C (aus Ether). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 255 (2000). – NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern):  $\tau$  = 4.3 (schmales m, 10H), 6.44 und 6.72 (zwei m, zueinander symmetrisch, je 2H), 7.52 (s, 2H), 9.7 (breites s, 0,8H, NH).

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 Gef. C 85.94 H 7.74 Molmasse 223 (MS)

Photolyse von **12** bzw. **14**: 210 mg **12** bzw. **14** werden je in 1.2 Liter Ether bei –60°C ca. 20 min belichtet. Es entsteht schnell eine tiefrote Lösung. Man engt sie im Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml ein, filtriert die Polymeren ab, engt weiter bis auf etwa 10 ml ein und chromatographiert an Kieselgel (Säule 50 cm × 2.5 cm) bei 15°C mit Pentan/Ether (4:1). Nach Abtrennung schneller laufender Verunreinigungen wird dieses Verhältnis auf 3:1 abgeändert. Erst jetzt wandert **13** schneller. Es fällt rotes kristallines, noch schwach verunreinigtes **13** an, das durch Auswaschen mit CCl<sub>4</sub> NMR-spektroskopisch rein erhalten wird; Ausb. 18 mg (9%). Ein Schmp. bzw. Zers.-P. läßt sich aus den gleichen Gründen wie bei **11** nicht bestimmen. – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 250 (17500), 350 (57000), 439 (5200),  $\lambda_{sh}$  = 515 (1200), 560 (700), 616 (220). Für die Extinktionswerte gilt das gleiche wie bei **11**. – NMR s. Text.

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Molmasse 223 (MS)

1-Methyl-1H-1-aza[17]annulen **15**: Eine Lösung von **8** (aus 140 mg **5** oder **6**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei ca. 20°C mit 1 ml Methyljodid versetzt (allmählicher Farbumschlag von blaugrün nach dunkelrot). Man gießt in 100 ml Ether und fügt 100 ml Wasser zu. Nach Durchmischen und Abtrennen der Phasen wird der Etherauszug noch zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Man arbeitet wie üblich auf und chromatographiert bei 15°C an Kieselgel (Säule 19 cm × 2 cm, Pentan/Benzol/Ether 15:4:1). 70 mg (62%) tiefrotes **15**. Nimmt man in Tetrachlorkohlenstoff auf, so fallen beim Abkühlen dunkelrote, fast schwarze Kristalle aus. Schmp. bzw. Zers.-P. wurden nicht bestimmt. – UV (Ether):  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 255 (22100), 354 (70000),  $\lambda_{sh}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 420 (6300), 585 (1100), 630 (390). – NMR s. Text.

$C_{17}H_{19}N$  (237.3) Molmasse 237 (MS)

[76/77]