

## Darstellung und Verhalten von Aza[18]annulenen<sup>1,2)</sup>

Walter Gilb und Gerhard Schröder\*

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

Eingegangen am 9. April 1981

Aza[18]annulen (**17**) wird durch Tieftemperaturphotolyse der tetracyclischen Azide **15** und **16** dargestellt. Das Molekül ist eindeutig diatrop (aromatisch), und der Stickstoff besetzt ausschließlich eine interne Position des Ringperimeters. Mit Salzsäure bildet sich Aza[18]annulen-hydrochlorid, das in Lösung als 1:4-Gemisch von **18a** und **b** vorliegt. In **18a** steht die NH-Gruppe intern, in **18b** extern. Bei der Deprotonierung von **18a/18b** bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit Ammoniak wird nur **17**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **17** sowie **18a/18b** sind praktisch temperaturunabhängig.

### Synthesis and Behaviour of Aza[18]annulenes<sup>1,2)</sup>

Aza[18]annulene (**17**) is generated through low temperature photolysis of the tetracyclic azides **15** and **16**. The molecule is strongly diatropic (aromatic) and the nitrogen occupies exclusively an internal position of the ring perimeter. With hydrogen chloride aza[18]annulene hydrochloride is produced which consists in solution of a 1:4-mixture of **18a** and **b**. **18a** has the NH group inside, **18b** outside. On deprotonation of **18a/18b** at  $-50^{\circ}\text{C}$  with ammonia only **17** can be detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of **17** as well as **18a/18b** are practically temperature independent.

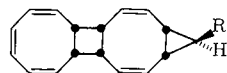
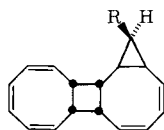
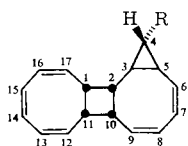
Von den höhergliedrigen monocyclischen Vinylogen des Furans und Pyrrols mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen sind neun-<sup>3)</sup>, dreizehn-<sup>4)</sup> und siebzehngliedrige<sup>5)</sup> Vertreter seit einigen Jahren bekannt. Solche des Pyridins mit vierzehn-<sup>6)</sup> und achtzehngliedrigen<sup>2)</sup> Ringen wurden erst kürzlich zugänglich. Wir informieren zuerst ausführlicher über Aza[18]annulene, in der nachfolgenden Arbeit<sup>7)</sup> dann über Aza[14]annulene. Auch bei diesen Heteroannulenen sind die Fragen nach der Plazierung des Stickstoffatoms im Ringperimeter, der konfigurativen und/oder konformativen Beweglichkeit sowie dem Reaktionsverhalten<sup>8)</sup> von Interesse.

### Herstellung der tetracyclischen Azide **15** und **16**

Die Azide **15** und **16** sind die Vorläufer des Aza[18]annulens (**17**). Einmal mehr beharrt sich der photolytische Weg<sup>8)</sup>, um daraus **17** zugänglich zu machen.

Die tetracyclischen Carbonsäuren **1–3**<sup>9)</sup> werden mit Triethylamin und Chlorameisensäure-ethylester in die nicht isolierten gemischten Anhydride und diese mit wäßriger Natriumazidlösung in die Säureazide **4–6** übergeführt. Umwandlung in die Azide **15** und **16** folgt der Darstellung von Cyclopropylazid aus Cyclopropancarbonylazid<sup>10)</sup>: Durch Erhitzen in Benzol werden die Isocyanate **7–9** zugänglich, die mit Ammoniak

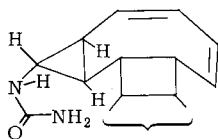
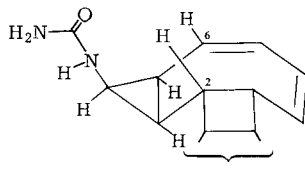
Chem. Ber. 115 (1982)



R = CO <sub>2</sub> H	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
CON <sub>3</sub>	<b>4</b> (95%)	<b>5</b> (95%)	<b>6</b> (90%)
N=C=O	<b>7</b> (96%)	<b>8</b> (96%)	<b>9</b> (95%)
NHCONH <sub>2</sub>	<b>10</b> (94%)	<b>11</b> (95%)	<b>12</b> (95%)
N(NO)CONH <sub>2</sub>	<b>13</b>		<b>14</b>
N <sub>3</sub>	<b>15</b> (25%)		<b>16</b> (20%)

die Harnstoffderivate **10**–**12** bilden. **10** und **12** reagieren mit Distickstofftetroxid zu den *N*-Nitrosoharnstoffen **13** und **14**. Mit Lithiumazid in Methanol werden daraus die Azide **15** und **16** erhalten. Nach *Kirmse* und Mitarbb.<sup>11)</sup> weist der Mechanismus dieses letzten Schrittes Diazonium-Ionen als Zwischenstufen auf, die mit dem Azid-Ion über Pentazene und Pentazole in **15** und **16** übergeführt werden.

Der Harnstoff **11** bildet kein *N*-Nitrosoderivat. Bei den Harnstoffen **10** und **12** ist ein Angriff auf das Stickstoffatom, das nitrosiert werden soll, leicht möglich, bei **11** dagegen nicht, was durch die Gegenüberstellung der Teilstrukturen **10a** und **11a** illustriert wird. Das Stickstoffatom in **11a** wird durch 2- und 6-H abgeschirmt.

**10a****11a**

### Photolyse der tetracyclischen Azide **15** und **16** zu Aza[18]annulenen (**17**)

**15** und **16** werden einzeln in mit Stickstoff gespültem Pentan ( $5 \times 10^{-4}$  M) bei ca.  $-80^\circ\text{C}$  mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Schwarzgrünes, kristallines Aza[18]annulenen (**17**) wird durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren rein erhalten. Die Ausbeuten betragen 28% (aus **15**) bzw. ca. 25% (aus **16**).

Die NMR-spektroskopischen Daten von **17** sind strukturbeweisend. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1) weist die folgenden Resonanzsignale auf:  $\delta = 10.05$  (d,  $J = 5.2$  Hz,  $2H_a = 2H_b$ ); 8.86 (m,  $10H_a$ );  $-1.84$  (m,  $5H_i$ ). Der Unterschied zwischen den Resonanzsignalen für 5 innere ( $H_i$ ) und 12 äußere ( $H_a$ ) Protonen beträgt ca. 11 ppm. Das Molekül hat den Perimeter des [18]Annulens und ist eindeutig diatrop (aromatisch). Das Dublett bei tiefem Feld geht auf zwei äußere Protonen in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff zurück. Die Kopplungskonstante von 5.2 Hz beweist *cis*-Anordnung von  $H_a$  und  $H_b$ . Daraus folgt, daß der Stickstoff wie bei dem Aza[13]-<sup>4)</sup> und Aza[17]annulenyli-Anion<sup>5)</sup> eine innere Ecke besetzt hält.

Entkopplungsexperimente und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigen die Struktur **17**. So wird beim Einstrahlen auf das Signal bei  $\delta = 8.86$  das Dublett der beiden  $\alpha$ -Protonen bei  $\delta = 10.05$  zu einem Singulett, und das Multipllett um  $\delta = -1.84$  vereinfacht sich zu zwei Singulett bei  $\delta = -1.63$  ( $2\text{H}_i$ ) sowie  $-2.02$  ( $3\text{H}_i$ ). Mit internem Stickstoff besitzt **17** 9 verschiedene C-Atome. Im breitbandenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **17** in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  ( $22.63\text{ MHz}$ ) findet man nur 8 Signale:  $\delta = 146.5$  (2C);

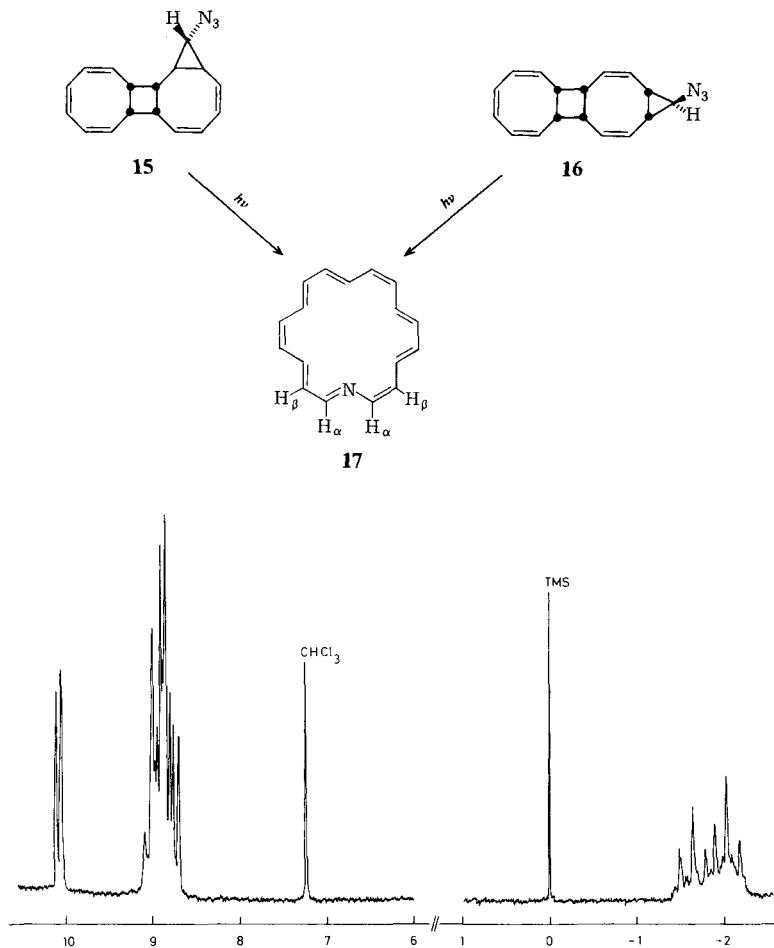


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17** bei  $28^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz, TMS als innerer Standard

130.2 (2C); 129.3 (2C); 126.7 (4C); 125.4 (2C); 123.8 (2C); 121.8 (1C, C-10); 120.3 (2C). Die Absorption bei  $\delta = 126.7$  zeigt die doppelte durchschnittliche Intensität, da hier die Resonanzen zweier Paare unterschiedlicher C-Atome zusammenfallen. Das Signal bei  $\delta = 121.8$  besitzt die halbe durchschnittliche Intensität eines Signals. Es wird daher dem C-10 zugeordnet.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** ist praktisch temperaturunabhängig. In  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  und bei  $100^\circ\text{C}$  erscheinen die Absorptionen der äußeren Protonen um  $\delta = 10.00$  und  $8.80$ , das Signal für die inneren Protonen findet sich um  $\delta = -1.00$ . Damit zeigt **17** gleiches Verhalten wie 1,2-disubstituierte [18]Annulene<sup>1)</sup>. Die Schwerpunkte der Resonanzsignale für  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_i$  bewegen sich mit zunehmender Meßtemperatur geringfügig aufeinander zu.

Aus **15** und **16** entsteht das gleiche Aza[18]annulen (**17**). Aus diesem Befund schließen wir auf eine Konfigurationslabilität von Aza[18]annulenen, von denen **17** der thermodynamisch stabilste Vertreter ist. Diese für viele Annulene typische Strukturisomerisierung wurde in früheren Publikationen bereits behandelt<sup>8)</sup>.

### Protonierung von **17**

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine etherische Lösung von **17** fällt schwarzviolett, kristallines Aza[18]annulen-hydrochlorid (**18**) in praktisch quantitativer Ausbeute aus.

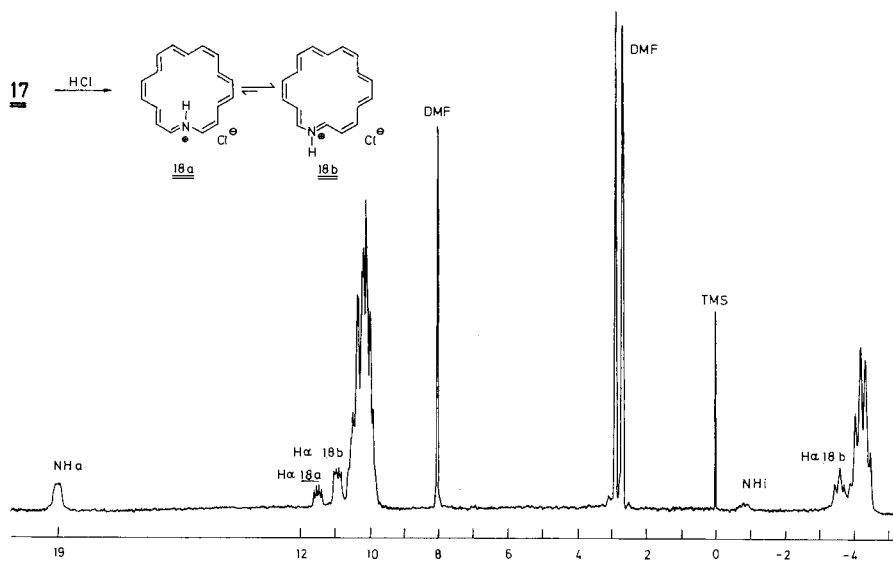


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** bei  $-50^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$ , 90 MHz, TMS als innerer Standard

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) erkennen wir die folgenden Absorptionssignale:  $\delta = 19.00$  (br. s, ca. 0.8 H, äußeres NH);  $11.49$  (dd,  $J = 13.5$  u.  $6.5$  Hz, 0.4H,  $\text{H}_\alpha$  von **18a**);  $10.90$  (dd,  $J = 12.6$  u.  $5.5$  Hz, 0.8H, äußeres  $\text{H}_\alpha$  von **18b**);  $10.71 - 9.76$  (m, 10 $\text{H}_\alpha$ );  $-0.81$  (br. s, 0.1–0.2H, inneres NH);  $-3.60$  (pseudo-t,  $J = 12.0$  Hz, 0.8H, inneres  $\text{H}_\alpha$  von **18b**);  $-4.24$  (m, 5 $\text{H}_i$ ).

Je tiefer die Meßtemperatur, um so strukturierter sind die beiden breiten „Singulett“ bei tiefem ( $\delta = 19.00$ ) und hohem Feld ( $\delta = -0.81$ ). Einstrahlung mit der Frequenz dieser Signale verändert die doppelten Dubletts um  $\delta = 11.49$  und  $10.90$  sowie das Pseudo-Triplett bei  $-3.60$  jeweils zu Dubletts mit Kopplungskonstanten von

6.5, 12.6 und 12.0 Hz. Zugabe von D<sub>2</sub>O führt zum gleichen Resultat und zusätzlich zum Verschwinden der beiden breiten „Singulets“. Die Kopplungskonstante von 6.5 Hz entspricht einer *cis*-, die von 12.6 bzw. 12.0 Hz einer *trans*-Beziehung von H<sub>α</sub> und H<sub>β</sub>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten beweisen die Strukturen der beiden Aza[18]annulonium-Ionen **18a** und **b**. Aus den relativen Intensitäten der NH- und H<sub>α</sub>-Signale folgt eine 1:4-Mischung.

Die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **18a/18b** entspricht derjenigen von **17**. Auch hier wandern mit steigender Meßtemperatur die Resonanzsignale für innere und äußere Protonen geringfügig aufeinander zu. Ab ca. 70°C tritt Zersetzung ein. Das in Abb. 2 formulierte Gleichgewicht zwischen **18a** und **18b** ist wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Bei der Protonierung des Aza[18]annulens (**17**) nähert sich das Proton – wie wir meinen – vom Ringinneren dem nichtbindenden, zum Ringmittelpunkt weisenden Elektronenpaar am Stickstoff. Es bildet sich also zuerst **18a**, das sich dann zu **18b** isomerisiert, bis schließlich ein 1:4-Gemisch vorliegt.

### Deprotonierung von **18**

Leitet man in ein NMR-Probenrohr mit einer [D<sub>7</sub>]DMF-Lösung von **18a/18b** bei –50°C gasförmiges Ammoniak ein, so erkennt man im unmittelbar darauf gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (ca. –50°C) nur **17**. Die konjugate Base von **18b** mit externem Stickstoff kann nicht beobachtet werden. Sie isomerisiert sich auch schon bei ca. –50°C rasch zum stabileren **17** mit internem Stickstoff. Dieser Befund unterstreicht die bereits weiter oben gemachte Aussage der Konfigurationslabilität von Aza[18]annulenen. Für die größere Stabilität von **17** gegenüber dem Isomeren mit externem Stickstoff machen wir wiederum<sup>4,5)</sup> den geringeren Raumbedarf eines nichtbindenden Elektronenpaars am sp<sup>2</sup>-Stickstoff gegenüber Wasserstoff am sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff verantwortlich.

### Erfolgreiche Reaktionen von **17**

a) Die Reaktion von **17** mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert nicht das *N*-Oxid. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt keine für Aza[18]annulene typischen Signale. Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

b) Wird die Lösung von **17** und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Methylenechlorid 24 Stunden gerührt, so kann dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes kein Hinweis auf ein *N*-Methylaza[18]annulonium-Ion entnommen werden. Offensichtlich ist im Gegensatz zum Proton voluminösen Reaktanden die Annäherung an den Stickstoff von **17** vom Ringinneren verwehrt.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

UV-Spektren: Cary 14. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 DS. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.05–0.20 mm. – Dünnschichtchromatographische Analysen:

Polygram-SIL G/UV<sub>254</sub>-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel & Co. Düren. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

*Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-endo-4-carbonylazid (4)*: Zu 4.00 g **19** in 20 ml Aceton gibt man 1.77 g Triethylamin in 5 ml Aceton und tropft unter Rühren bei 0 °C 2.12 g Chlorameisensäure-ethylester in 5 ml Aceton zu. Anschließend wird bei der gleichen Temp. die Lösung von 1.81 g Natriumazid in 7 ml Wasser langsam zugetropft. Nach 1 h wird in 40 ml Eiswasser gegeben, dreimal mit je 50 ml Benzol extrahiert, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen. 4.15 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 74 °C (Zers.). – UV (Dioxan):  $\lambda_{sh}$  nm ( $\epsilon$ ) = 227 (16000). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 6.30–5.20 (m, 10 olefin. H); 3.40 (m, 1-, 10- u. 11-H); 2.20 (m, 2-, 3- u. 5-H); 1.25 (m, 4-H). – C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (291.3)<sup>12</sup> Molmasse 291 (MS).

*(Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-endo-4-yl)isocyanat (7)*: 4.02 g **4** werden in 100 ml trockenem Benzol 4 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert über eine kurze Kieselgelsäule ( $\varnothing$  = 2 cm,  $l$  = 4 cm), eluiert Reste an 7 mit weiterem Benzol und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. 3.48 g (96%) leicht gelbliches Öl, das ohne Destillation verarbeitet wird. – UV (Dioxan):  $\lambda_{sh}$  nm ( $\epsilon$ ) = 260 (3250). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 6.29–5.22 (m, 10 olefin. H); 3.38 (m, 1-, 10- u. 11-H); 2.44 (t,  $J$  = 3.4 Hz, 4-H); 1.78 (m, 2-, 3- und 5-H). – C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>NO (263.4)<sup>12</sup> Molmasse 263 (MS).

*N-(Tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-endo-4-yl)harnstoff (10)*: Durch die Lösung von 3.16 g **7** in 100 ml Ether läßt man bei Raumtemp. 3 h einen getrockneten schwachen NH<sub>3</sub>-Gasstrom perlen. Der Harnstoff **10** scheidet sich in Form weißer Flocken ab, die abfiltriert und getrocknet werden; 3.16 g (94%), farblose Kristallplättchen, Schmp. 213 °C (aus Dioxan; Zers.). – UV (Dioxan):  $\lambda_{sh}$  nm ( $\epsilon$ ) = 249 (2100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 6.31–5.24 (m, 10 olefin. H); 5.20 (br. s, 1 NH); 4.93 (br. s, 2 NH); 3.38 (m, 1-, 10- u. 11-H); 2.11 (m, 4-H); 1.69 (m, 2-, 3- u. 5-H). Bei D<sub>2</sub>O-Zugabe verschwinden die Signale der NH- und NH<sub>2</sub>-Protonen. Das Signal bei  $\delta$  = 2.11 vereinfacht sich zu einem Triplett ( $J$  = 3.6 Hz).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (280.5) Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99  
Gef. C 77.07 H 7.43 N 9.61 Molmasse 280 (MS)

*N-Nitroso-N-(tetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-endo-4-yl)harnstoff (13)*: 1.54 g **10** und 1.86 g wasserfreies Natriumacetat werden in 20 ml Ether suspendiert und dazu bei 0 °C unter Rühren 552 mg Distickstofftetroxid in 5 ml Ether getropft. Man rührt noch 1 h, saugt die Reaktionsmischung ab und wäscht das Filtrat mit 50 ml kalter 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die Etherphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Rohes **13** wird ohne weitere Reinigung sofort zur Darstellung des Azids **15** eingesetzt.

*endo-4-Azidotetracyclo[9.6.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (15)*: **13** aus obigem Ansatz wird in 20 ml Methanol aufgenommen. Dazu tropft man unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von 960 mg Lithiumazid in 25 ml Methanol und rührt anschließend noch 24 h bei Raumtemp. weiter. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Säule 30 cm × 2.5 cm, Pentan/Ether 19:1). **15** ist die Komponente mit dem größten R<sub>F</sub>-Wert. 362 mg (25%, bezogen auf **10**) als farbloses Öl. – UV (Methanol):  $\lambda_{sh}$  nm ( $\epsilon$ ) = 251 (4000). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern):  $\delta$  = 6.33–5.20 (m, 10 olefin. H); 3.40 (m, 1-, 10- u. 11-H); 2.41 (t,  $J$  = 3.4 Hz, 4-H); 1.80 (m, 2-, 3- u. 5-H). Einstrahlung bei  $\delta$  = 1.80 gibt ein Singulett bei  $\delta$  = 2.41. – C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (263.3)<sup>12</sup> Molmasse 263 (MS).

*Aza[18]annulen (17)*: 200 mg **15** in 1.5 Liter Pentan werden nach Durchleiten von trockenem Stickstoff bei ca. –80 °C 3 h mit einer Quecksilberniederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die gelbgrüne Pentanlösung wird eingengt und chromatographiert (SiO<sub>2</sub>, Säule 15 cm × 2 cm, Pen-

Tab. Analytische Daten der Verbindungen **5**, **6**, **8**, **9**, **11**, **12**; **16**

Verbindung	Schmp.	UV [nm] ( $\epsilon$ )	$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ $\delta$
Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-carbonylazid ( <b>5</b> ) <sup>12)</sup>	88 °C (Zers.) farblose Kristalle	$\lambda_{\text{sh}} = 233$ (12000), 268 (5200) (Methanol)	6.31 – 5.33 (m, 10 olefin. H); 3.40 (m, 1-, 10-, 11-H); 2.77 (m, 2-H); 2.04 (m, 3-, 4-, 5-H)
Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-carbonylazid ( <b>6</b> ) <sup>12)</sup>	88 °C (Zers.) farblose Kristalle	$\lambda_{\text{sh}} = 235$ (36000) (Dioxan)	6.25 – 5.30 (m, 10 olefin. H); 3.45 (sym. m, 1-, 2-, 10-, 11-H); 2.23 (d, $J =$ 5 Hz, 5-, 7-H); 1.45 (t, $J = 5$ Hz, 6-H)
(Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-yl)isocyanat ( <b>8</b> ) <sup>12)</sup>	leicht gelbliches Öl	$\lambda_{\text{sh}} = 233$ (7300) (Dioxan)	6.31 – 5.28 (m, 10 olefin. H); 3.44 (m, 1-, 10-, 11-H); 3.16 (t, $J = 7$ Hz, 4-H); 2.33 (m, 2-H); 1.64 (m, 3-, 5-H)
(Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-yl)isocyanat ( <b>9</b> ) <sup>12)</sup>	leicht gelbliches Öl	$\lambda_{\text{sh}} = 266$ (2500) (Dioxan)	6.05 – 5.45 (m, 10 olefin. H); 3.45 (sym. m, 1-, 2-, 10-, 11-H); 2.47 (t, $J =$ 4.2 Hz, 6-H); 1.80 (m, 5-, 7-H)
<i>N</i> -(Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-yl)harnstoff ( <b>11</b> ) <sup>a)</sup>	220 °C (Zers.) farblose Kristalle	$\lambda_{\text{sh}} = 233$ (7000) (Dioxan)	6.27 – 5.12 (m, 10 olefin. H); 4.87 (br. s, 2NH); 4.67 (br. s, 1NH); 3.40 (m, 1-, 10-, 11-H); 2.80 (dt, $J = 7.5$ u. 1.2 Hz, 4-H); 2.21 (m, 2-H); 1.69 (m, 3-, 5-H)
<i>N</i> -(Tetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-yl)harnstoff ( <b>12</b> ) <sup>b)</sup>	213 °C (Zers.) farblose Kristalle	$\lambda_{\text{sh}} = 254$ (2400) (Dioxan)	6.10 – 5.45 (m, 10 olefin. H); 4.92 (br. s, 1NH); 4.72 (br. s, 2NH); 3.50 (sym. m, 1-, 2-, 10-, 11-H); 2.26 (dt, $J =$ 4.2 u. 1.0 Hz, 6-H); 1.79 (m, 5-, 7-H)
<i>exo</i> -6-Azidotetracyclo[9.6.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen ( <b>16</b> )	farbloses Öl		6.07 – 5.49 (m, 10 olefin. H); 3.50 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> , 1-, 2-, 10-, 11-H); 2.67 (t, $J =$ 4.2 Hz, 6-H); 1.86 (m, 5-, 7-H)

a,b) C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, Molmasse 280 (MS), Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99, a) Gef. C 77.21 H 7.36 N 9.72;  
b) Gef. C 77.07 H 7.52 N 9.69.

tan/Ether 9:1). Dabei erhält man als Komponente mit dem größten  $R_F$ -Wert etwa 30% **15** zurück. Die nachfolgende intensiv grün gefärbte Fraktion enthält **17**. 50 mg (28%), schwarzgrüne Kristalle, Schmp.  $\geq 200$  °C (aus Pentan, Zers.). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ) = 276 (7400), 374

(140000), 467 (11400), 555 (265), 560 (235), 611 (550), 625 (330), 673 (250), 682 (250), 708 (240),  $\lambda_{sh} = 329$  (20200), 349 (43000), 410 (11400), 693 (330). – NMR: s. Text.

$C_{17}H_{17}N$  (235.4) Ber. C 86.77 H 7.28 N 5.95  
Gef. C 86.33 H 7.39 N 5.88 Molmasse 235 (MS)

Ausgehend von **2** und **3**<sup>9)</sup> werden in völliger Analogie zum beschriebenen Reaktionsweg die Verbindungen **5**, **6**; **8**, **9**; **11**, **12**; **14** und **16** synthetisiert. Die analytischen Daten sind in der Tab. zusammengestellt. Die *N*-Nitrosoverbindung **14** wird wie **13** sofort weiter verarbeitet.

Die Photolyse des Azids **16** entspricht der des Azids **15**. Bei gleicher Aufarbeitung erhält man aus 20 mg **16** ca. 5 mg (25%) **17**.

**Protonierung von 17:** Durch eine Lösung von 24 mg **17** in 10 ml Ether wird ein schwacher HCl-Strom geleitet. Das dabei ausfallende, schwarzviolette Aza[18]annulen-hydrochlorid (**18**) wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet, 27 mg (100%), Schmp. >180°C (Zers.). – UV (Dioxan):  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 276 (4000), 330 (14800), 374 (93500), 412 (4300),  $\lambda_{sh} = 312$  (7500), 348 (29700), 362 (57000). – <sup>1</sup>H-NMR s. Text. –  $C_{17}H_{18}ClN$  (271.8) Molmasse 271/273 (MS).

**Deprotonierung von 18:** In ein NMR-Probenrohr, das ca. 2 mg des Hydrochlorids **18** in [D<sub>7</sub>]DMF gelöst enthält, wird bei –50°C Ammoniak eingeleitet. Die dunkelviolette Farbe der Probe schlägt nach dunkelgrün um. Ein sofort anschließend bei –50°C gemessenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt nur **17**.

#### Erfolgreiche Reaktionen von 17

a) *m*-Chlorperbenzoesäure: 24 mg **17** und 35 mg *m*-Chlorperbenzoesäure werden in 10 ml Methylenchlorid 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird vom Rückstand ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Da es keine Signale im für diatropen Annulenen typischen Bereich enthält, wird auf eine weitere Untersuchung des Reaktionsgemisches verzichtet.

b) *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*<sup>13)</sup>: 24 mg **17** und 30 mg des Tetrafluoroborats werden in 5 ml Methylenchlorid 24 h bei Raumtemp. gerührt. Auch hier zeigt der Rückstand keine für diatropen Annulenen typischen Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

- <sup>1)</sup> Annulene, 29. Mittel.; 28. Mittel.: R. Neuberg, G. Schröder und J. F. M. Oth, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1368.
- <sup>2)</sup> Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmittteilung publiziert: W. Gilb und G. Schröder, Angew. Chem. **91**, 332 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 312 (1979).
- <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>4)</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); G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. **108**, 3736 (1975); 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> G. Schröder, G. Heil, H. Röttele und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **84**, 474 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 426 (1972); H. Röttele, G. Heil und G. Schröder, Chem. Ber. **111**, 84 (1978).
- <sup>6)</sup> H. Röttele und G. Schröder, Angew. Chem. **92**, 204 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 207 (1980).
- <sup>7)</sup> H. Röttele und G. Schröder, Chem. Ber. **115**, 248 (1982), nachstehend.
- <sup>8)</sup> G. Schröder, Pure Appl. Chem. **44**, 925 (1975), dort weitere Literaturangaben.
- <sup>9)</sup> P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **111**, 107 (1978).
- <sup>10)</sup> W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
- <sup>11)</sup> W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. **112**, 2120 (1979).
- <sup>12)</sup> Auf eine C,H-Analyse wurde verzichtet. Sie liegt bei Folgeprodukten vor.
- <sup>13)</sup> H. Meerwein, Org. Synth. **46**, 120 (1966).