

Darstellung und Verhalten von Aza[18]annulenen^{1,2)}

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°C mit Ammoniak wird nur **17** ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die ^1H -NMR-Spektren von **17** sowie **18a/18b** sind praktisch temperaturunabhängig.

Synthesis and Behaviour of Aza[18]annulenes^{1,2)}

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°C with ammonia only **17** can be detected by ^1H NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectra of **17** as well as **18a/18b** are practically temperature independent.

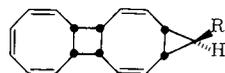
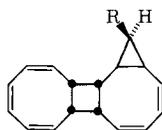
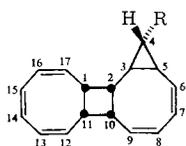
Von den höhergliedrigen monocyclischen Vinylogen des Furans und Pyrrols mit $(4n + 2)$ π -Elektronen sind neun-³⁾, dreizehn-⁴⁾ und siebzehngliedrige⁵⁾ Vertreter seit einigen Jahren bekannt. Solche des Pyridins mit vierzehn-⁶⁾ und achtzehngliedrigen²⁾ Ringen wurden erst kürzlich zugänglich. Wir informieren zuerst ausführlicher über Aza[18]annulene, in der nachfolgenden Arbeit⁷⁾ 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 Reaktionsverhalten⁸⁾ 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 Weg⁸⁾, um daraus **17** zugänglich zu machen.

Die tetracyclischen Carbonsäuren **1–3**⁹⁾ 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 Cyclopropancarbonylazid¹⁰⁾: Durch Erhitzen in Benzol werden die Isocyanate **7–9** zugänglich, die mit Ammoniak

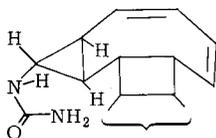
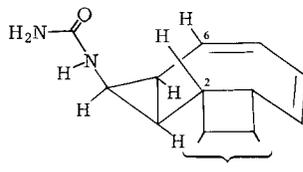
Chem. Ber. 115 (1982)



R = CO ₂ H	1	2	3
CON ₃	4 (95%)	5 (95%)	6 (90%)
N=C=O	7 (96%)	8 (96%)	9 (95%)
NHCONH ₂	10 (94%)	11 (95%)	12 (95%)
N(NO)CONH ₂	13		14
N ₃	15 (25%)		16 (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.¹¹⁾ 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 (5×10^{-4} M) bei ca. -80°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 ¹H-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 α -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]-⁴⁾ und Aza[17]annulenyli-Anion⁵⁾ eine innere Ecke besetzt hält.

Entkopplungsexperimente und das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen die Struktur **17**. So wird beim Einstrahlen auf das Signal bei $\delta = 8.86$ das Dublett der beiden α -Protonen bei $\delta = 10.05$ zu einem Singulett, und das Multipllett um $\delta = -1.84$ vereinfacht sich zu zwei Singulett bei $\delta = -1.63$ (2H_i) sowie -2.02 (3H_i). Mit internem Stickstoff besitzt **17** 9 verschiedene C-Atome. Im breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** in CDCl_3/TMS (22.63 MHz) findet man nur 8 Signale: $\delta = 146.5$ (2C);

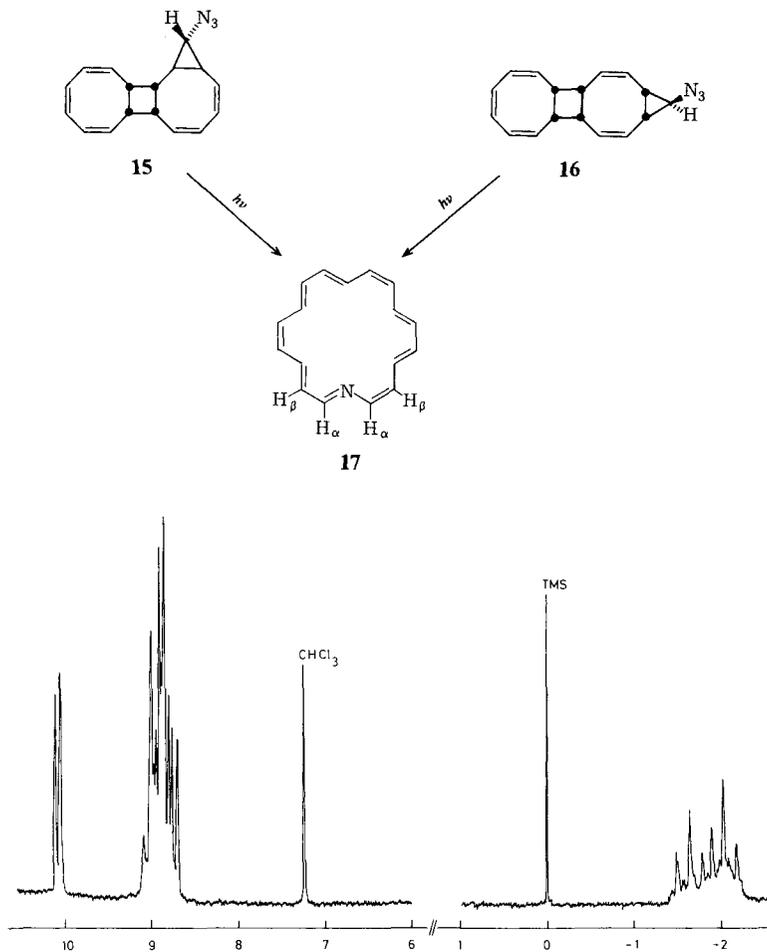


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **17** bei 28°C in CDCl_3 , 90 MHz, TMS als innerer Standard

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°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]Annulene¹⁾. Die Schwerpunkte der Resonanzsignale für H_a und 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 behandelt⁸⁾.

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.

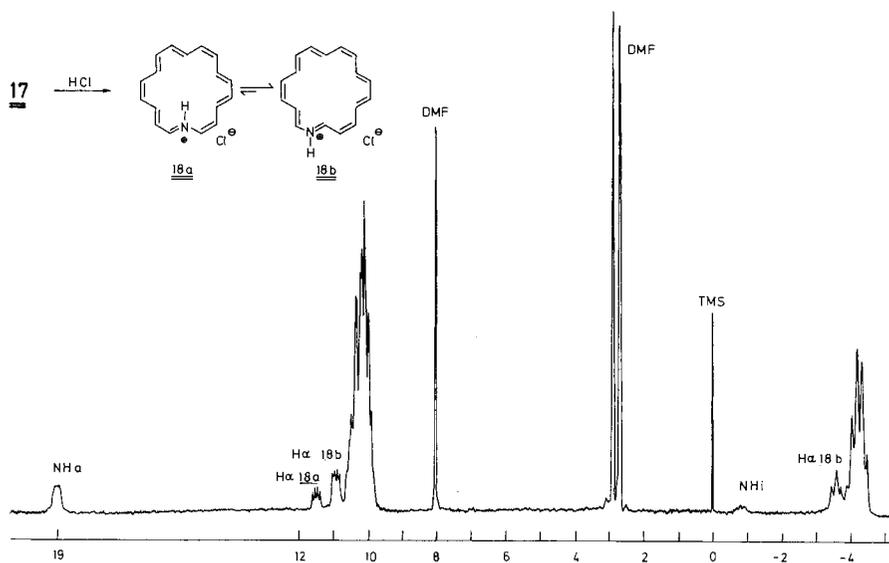


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** bei -50°C in $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 90 MHz, TMS als innerer Standard

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, H_α von **18a**); 10.90 (dd, $J = 12.6$ u. 5.5 Hz, 0.8H, äußeres H_α von **18b**); $10.71 - 9.76$ (m, 10 H_i); -0.81 (br. s, 0.1–0.2H, inneres NH); -3.60 (pseudo-t, $J = 12.0$ Hz, 0.8H, inneres H_α von **18b**); -4.24 (m, 5 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 D₂O 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_α und H_β. Die ¹H-NMR-Daten beweisen die Strukturen der beiden Aza[18]annulenium-Ionen **18a** und **b**. Aus den relativen Intensitäten der NH- und H_α-Signale folgt eine 1:4-Mischung.

Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-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 [D₇]DMF-Lösung von **18a/18b** bei –50°C gasförmiges Ammoniak ein, so erkennt man im unmittelbar darauf gemessenen ¹H-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^{4,5)} den geringeren Raumbedarf eines nichtbindenden Elektronenpaares am sp²-Stickstoff gegenüber Wasserstoff am sp²-Kohlenstoff verantwortlich.

Erfolgreiche Reaktionen von **17**

a) Die Reaktion von **17** mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert nicht das *N*-Oxid. Das ¹H-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 ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes kein Hinweis auf ein *N*-Methylaza[18]annulenium-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. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 DS. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.05–0.20 mm. – Dünnschichtchromatographische Analysen:

Polygram-SIL G/UV₂₅₄-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel & Co. Düren. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]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): λ_{sh} nm (ϵ) = 227 (16000). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 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). – C₁₈H₁₇N₃O (291.3)¹² Molmasse 291 (MS).

(Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]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): λ_{sh} nm (ϵ) = 260 (3250). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 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). – C₁₈H₁₂NO (263.4)¹² Molmasse 263 (MS).

N-(Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]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 NH₃-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): λ_{sh} nm (ϵ) = 249 (2100). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 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 D₂O-Zugabe verschwinden die Signale der NH- und NH₂-Protonen. Das Signal bei δ = 2.11 vereinfacht sich zu einem Triplett (J = 3.6 Hz).

C₁₈H₂₀N₂O (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^{2,10}.0^{3,5}]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^{2,10}.0^{3,5}]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 (SiO₂, Säule 30 cm × 2.5 cm, Pentan/Ether 19:1). **15** ist die Komponente mit dem größten R_F-Wert. 362 mg (25%, bezogen auf **10**) als farbloses Öl. – UV (Methanol): λ_{sh} nm (ϵ) = 251 (4000). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 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 δ = 1.80 gibt ein Singulett bei δ = 2.41. – C₁₇H₁₇N₃ (263.3)¹² 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 (SiO₂, Säule 15 cm × 2 cm, Pen-

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

Verbindung	Schmp.	UV [nm] (ϵ)	$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 δ
Tetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-carbonylazid (5) ¹²⁾	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 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-carbonylazid (6) ¹²⁾	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 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-yl)isocyanat (8) ¹²⁾	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 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-yl)isocyanat (9) ¹²⁾	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 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -4-yl)harnstoff (11) ^{a)}	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 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen- <i>exo</i> -6-yl)harnstoff (12) ^{b)}	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 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (16)	farbloses Öl		6.07 – 5.49 (m, 10 olefin. H); 3.50 (A ₂ B ₂ , 1-, 2-, 10-, 11-H); 2.67 (t, $J =$ 4.2 Hz, 6-H); 1.86 (m, 5-, 7-H)

a,b) C₁₈H₂₀N₂O, 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. ≥ 200 °C (aus Pentan, Zers.). – UV (Dioxan): λ_{max} nm (ϵ) = 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**⁹⁾ 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. $>180^{\circ}C$ (Zers.). – UV (Dioxan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 276 (4000), 330 (14800), 374 (93500), 412 (4300), $\lambda_{sh} = 312$ (7500), 348 (29700), 362 (57000). – 1H -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 $[D_7]$ DMF gelöst enthält, wird bei $-50^{\circ}C$ Ammoniak eingeleitet. Die dunkelviolette Farbe der Probe schlägt nach dunkelgrün um. Ein sofort anschließend bei $-50^{\circ}C$ gemessenes 1H -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 1H -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*¹³⁾: 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 typische Absorptionen im 1H -NMR-Spektrum.

- 1) Annulene, 29. Mittel.; 28. Mittel.: R. Neuberg, G. Schröder und J. F. M. Oth, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1368.
- 2) 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).
- 3) 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.
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) H. Röttele und G. Schröder, Angew. Chem. **92**, 204 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 207 (1980).
- 7) H. Röttele und G. Schröder, Chem. Ber. **115**, 248 (1982), nachstehend.
- 8) G. Schröder, Pure Appl. Chem. **44**, 925 (1975), dort weitere Literaturangaben.
- 9) P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **111**, 107 (1978).
- 10) W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
- 11) W. Kirmse, O. Schnurr und H. Jendralla, Chem. Ber. **112**, 2120 (1979).
- 12) Auf eine C,H-Analyse wurde verzichtet. Sie liegt bei Folgeprodukten vor.
- 13) H. Meerwein, Org. Synth. **46**, 120 (1966).