

Aza[14]annulene^{1,2)}

Herbert Röttle und Gerhard Schröder *

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

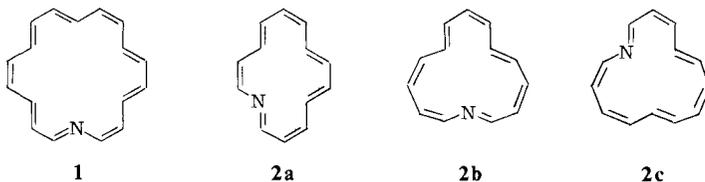
Eingegangen am 9. April 1981

Analog zur Synthese des Aza[18]annulens (**1**) erfolgt die des Aza[14]annulens (**2**) durch Tieftemperaturphotolyse des Azids **11**. In Lösung liegt ein Gemisch aus den drei Aza[14]annulenen **2a**, **b**, **c** im Verhältnis 83:8.5:8.5 vor. Der Stickstoff hält in **2** eine interne Position besetzt. Der eindeutig diatrop (aromatische) Charakter von **2a**–**c** ist in **2b** und **c** ausgeprägter als in **2a**. Das anhand der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren nachweisbare dynamische Verhalten der drei aromatischen Aza[14]annulene geht auf bestimmte konformative Beweglichkeiten zurück. Die stärker diatropen Nebenprodukte **2b** und **c** sind flexibler als das Hauptprodukt **2a**.

Aza[14]annulenes^{1,2)}

The synthesis of aza[14]annulene (**2**) is accomplished in analogy to that of aza[18]annulene (**1**) through low temperature photolysis of azide **11**. A mixture of three aza[14]annulenes **2a**, **b**, **c** in the ratio of 83:8.5:8.5 is found in solution. Nitrogen occupies in **2** an internal position. The strongly diatropic (aromatic) character of **2a**–**c** is more pronounced in **2b** and **c** than in **2a**. The temperature dependent ¹H NMR spectra prove dynamic behaviour for all three aromatic aza[14]annulenes which is due to characteristic conformational mobilities. The more diatropic side products **2b** and **c** show greater flexibilities than the main product **2a**.

Das in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Aza[18]annulene (**1**) ist – innerhalb der Nachweisgrenze – in Lösung eine einheitliche Substanz. Sein ¹H-NMR-Spektrum ist temperaturunabhängig. Ganz anders verhält sich Aza[14]annulene (**2**). In Lösung liegt ein Gemisch aus drei isomeren Aza[14]annulenen (**2a**–**c**) vor, die informative und interessante temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren zeigen (s. u.).

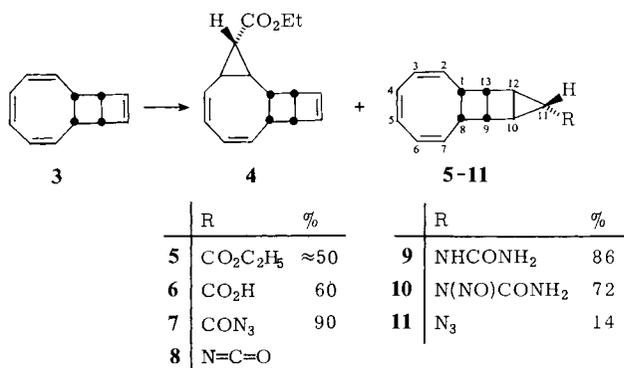


Die Synthese von Aza[14]annulenen (**2**) ist der von **1**¹⁾ analog.

Darstellung des tetracyclischen Azids **11**

Der tricyclische Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₂ **3**³⁾ reagiert in Gegenwart von aktiviertem Kupferpulver bei 80 °C mit Diazoessigestern zu einem Reaktionsgemisch, das säulen-

chromatographisch aufgetrennt wird. Man erhält 60% Carbenmonoaddukte, die zu ca. 15% aus dem unsymmetrischen Addukt **4** und zu ca. 85% aus dem Vierringaddukt **5** bestehen⁴⁾. Bemerkenswert ist der hohe Anteil des Vierringadduktes. Das zeigt, daß das unter den Reaktionsbedingungen erzeugte „Ethoxycarbonylcarben“ recht selektiv ist und bevorzugt die energiereichste Doppelbindung in **3** angreift.



Da das Addukt **4** bei der Einwirkung von UV-Licht keine übersichtliche electrocyclische Reaktion unter Ringöffnung einzugehen vermag, kommt es als Vorläufer für Aza[14]annulene nicht infrage.

Die tetracyclische Carbonsäure **6** wird mit Triethylamin/Chlorameisensäureethylester und dann mit wäßr. Natriumazidlösung zum Säureazid **7** umgesetzt. Erhitzen in Benzol führt zum Isocyanat **8**, das mit Ammoniak den kristallinen Harnstoff **9** bildet. Mit Distickstofftetroxid kommt man zum Nitrosoharnstoff **10**, aus dem mit Lithiumazid in Methanol das Azid **11** entsteht⁵⁾.

Photolyse des tetracyclischen Azids **11**; Aza[14]annulene (**2**)

UV-Bestrahlung von **11** in verdünnter Pentanlösung bei ca. -70°C ergibt nach Reinigung kristallines, dunkelviolette Aza[14]annulene (**2**) (ca. 50%). Bevor die ¹H-NMR-Daten im Detail aufgeführt werden, seien die wichtigsten Informationen aus dem ¹H-NMR-Spektrum bei -80°C (Abb. 1) vorweggenommen.

In Lösung liegt ein Gemisch aus den drei Aza[14]annulenen **2a**, **b** und **c** im Verhältnis 83:8.5:8.5 vor.

Im Fall des carbocyclischen[14]Annulens werden in Lösung zwei Isomere im Verhältnis 6:1 mit dem Perimeter von **2a** (Hauptprodukt) und **2b/2c** (Nebenprodukt) nachgewiesen⁶⁾.

Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen für H_a (äußere Protonen) und H_i (innere Protonen) beträgt für das Hauptprodukt **2a** ca. 9.5 ppm und für die beiden Nebenprodukte **2b** und **c** ca. 11.5 ppm. Ein in der Annulenchemie oft benutztes Kriterium für die Stärke des im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstroms (und damit für das Ausmaß der Aromatizität) ist dieser Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen H_a und H_i. So gesehen ist den beiden Nebenprodukten **2b** und **c** ein stärkerer aromatischer Charakter zuzusprechen als dem Hauptprodukt **2a**.

Der Stickstoff hält in **2** wie bei anderen ^{1,7)} stark diatropen und konfigurationslabilen Aza-annulenen eine interne Position besetzt. Diese Aussage folgt aus der Größe der Kopplungskonstanten für die zum Stickstoff α -ständigen Protonen (H_α).

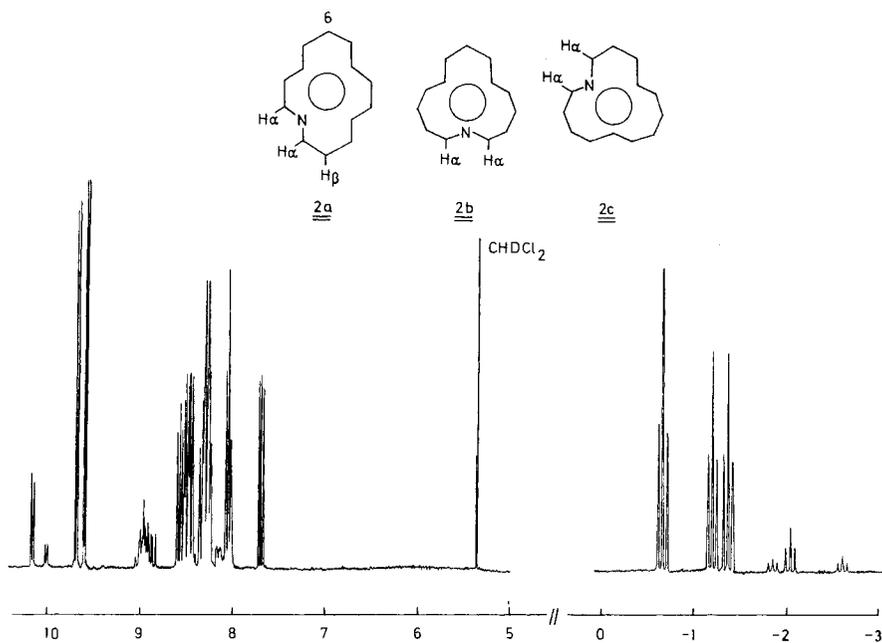


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **2** bei -80°C in CD₂Cl₂, 300 MHz, CHDCl₂ als innerer Standard

Das bei -80°C aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) belegt Konzentrationen und Strukturen der drei Aza[14]annulene **2a**–**c**: $\delta = 10.11$ (d, J ca. 7.3 Hz, 0.24 H_a , 2 H_a von **2b**, 1 H_a von **2c**); 9.98 (d, J ca. 7.3 Hz, 0.08 H_a , 1 H_a von **2c**); 9.66 (d, $J = 6.2$ Hz, 0.83 H_a , 1 H_a von **2a**); 9.56 (d, $J = 4.4$ Hz, 0.83 H_a , 1 H_a von **2a**); 8.95 (m, 0.65 H_a von **2b** und **c**); 8.62–8.1 (m, 6.0 H_a von **2a** (überwiegend) und **2b** sowie **c**); 8.03 (t, $J = 8.4$ Hz, 0.83 H_a , 6-H von **2a**); 7.67 (dd, $J = 6.2, 8.0$ Hz, 0.83 H_a , 1 H_β von **2a**); -0.64 (t, $J = 13.7$ Hz, 0.81 H_i , 1 H_i von **2a**); -1.17 (t, $J = 13.7$ Hz, 0.81 H_i , 1 H_i von **2a**); -1.35 (t, $J = 14.1$ Hz, 0.81 H_i , 1 H_i von **2a**); -1.83 (t, $J = 13.8$ Hz, 0.06 H_i , 1 H_i von **2c**); -2.02 (t, $J = 13.8$ Hz, 0.12 H_i , 2 H_i von **2b**); -2.57 (t, $J = 13.8$ Hz, 0.06 H_i , 1 H_i von **2c**). Besonders aus den relativen Intensitäten der H_α -Protonen folgt das Konzentrationsverhältnis 83% **2a**, ca. 8.5% **2b** und ca. 8.5% **2c**.

Nur die für die Strukturzuordnung wesentlichsten Signale seien gesondert erwähnt. Zuerst zum Hauptprodukt **2a**: Wir finden bei $\delta = 9.66$ und 9.56 je ein H_α mit *cis*-ständigem H_β ($J = 6.2$ und 4.4 Hz). Durch Doppelresonanzexperimente läßt sich ein H_β bei $\delta = 7.67$ mit zwei *cis*-ständigen Wasserstoffatomen als Nachbarn lokalisieren ($J = 6.2$ und 8.0 Hz). Die drei in ihrer chemischen Umgebung verschiedenen inneren Protonen H_i erscheinen als Triplets bei $\delta = -0.64, -1.17$ und -1.35 mit *trans*-Kopplungskonstanten. Das Nebenprodukt **2b** mit symmetrischer Anordnung des Stickstoffs im

Ringperimeter hat zwei identische H_α ($\delta = 10.11$, *cis*-Kopplung) und H_i ($\delta = -2.02$), das Nebenprodukt **2c** mit unsymmetrischer Platzierung zeigt zwei verschiedene H_α ($\delta = 10.11$ u. 9.98 , *cis*-Kopplung) und H_i ($\delta = -1.83$ und -2.57).

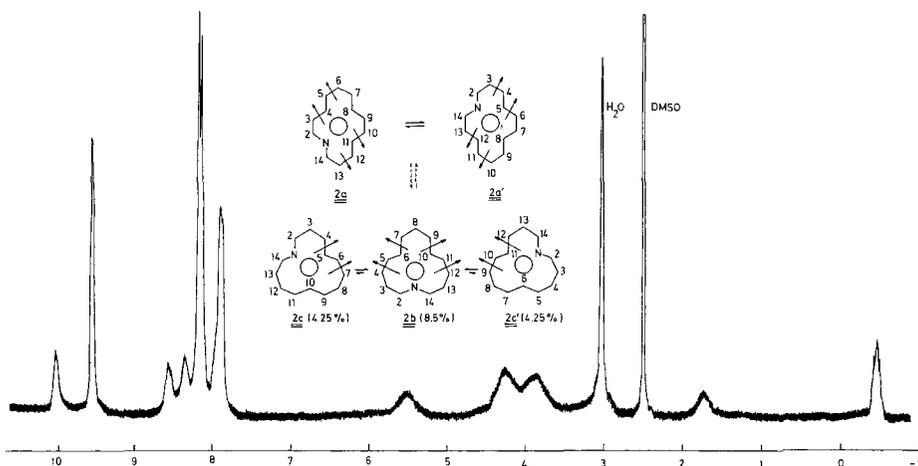


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** bei 100°C in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz, DMSO als innerer Standard

Die Aza[14]annulene **2a** – **c** zeigen temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Das bei 100°C registrierte Spektrum (Abb. 2) enthält das degenerierte Gleichgewicht **2a** \rightleftharpoons **2a'** sowie die nicht degenerierten Gleichgewichte **2c** \rightleftharpoons **2b** \rightleftharpoons **2c'**: $\delta = 10.08$ (pseudo-s, – d bei 30°C , $J = 7.3$ Hz –, 0.54 H_α , $2H_\alpha$ von **2b** und **2c/2c'**); 9.62 (pseudo-s, – d bei 30°C , $J = 5.3$ Hz –, 1.6 H_α , $2H_\alpha$ von **2a/2a'**); 8.6 – 7.7 (m, ca. 6.1 H_α von **2a/2a'** sowie **2b/2c/2c'**); 5.59 (br. m, 0.58 H, $2H_\alpha$ und $2H_i$ (partiell gemittelt) von **2b** und **2c/2c'**); 4.6 – 3.6 (br. Sattelbande, ca. 2.8 H, $2H_i$ und $2H_\alpha$ (gemittelt) von **2a/2a'**); 1.8 (br. m, 0.5 H, $2H_i$ und $2H_\alpha$ (partiell gemittelt) von **2b** und **2c/2c'**); -0.40 (pseudo-s, – t bei 30°C , J ca. 13 Hz –, 0.75 H_i , $1H_i$ von **2a/2a'**).

Das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare dynamische Verhalten der aromatischen Aza[14]annulene spricht dafür, daß sie eine bestimmte konformative Beweglichkeit besitzen. Die in die Formelbilder eingezeichneten Pfeilpaare verdeutlichen 180° -Rotationen transoider C/C-Segmente mit jeweils einem inneren und äußeren Proton. Es kommt zur paarweisen Mischung bestimmter Protonenresonanzsignale. Diese Mischung führt nur dann zu einer Mittelung, wenn ein degeneriertes Gleichgewicht wie im Fall des Hauptproduktes **2a** \rightleftharpoons **2a'** vorliegt. Die Konformeren **2a** und **2a'** sind – wie Modellbetrachtungen zeigen – durch gleichzeitige bzw. nahezu gleichzeitige 180° -Rotationen um die C/C-Bindungen 3–4/5–6 und 10–11/12–13 ineinander überführbar. Unter Benutzung der angegebenen Numerierung tauschen dabei die folgenden Protonen ihre Plätze: paarweiser Austausch äußerer Protonen (H_α): 2-H/14-H (die beiden H_α von **2a** oder **2a'** werden dadurch ununterscheidbar, daher d bei $\delta = 9.62$), 3-H/13-H, 6-H/10-H, 7-H/9-H; paarweiser Austausch äußerer (H_α) und innerer Protonen (H_i): 4-H/12-H, 5-H/11-H. Die gemittelten Protonenpaare 4-H/12-H und 5-H/11-H sind in ihrer chemischen Verschiebung nicht gleich. Sie absorbieren als Sattel-

bande zwischen $\delta = 4.6$ und 3.6 . Nur das innere Proton 8-H bleibt unverändert und erscheint als Triplet bei $\delta = -0.40$.

Die beiden nicht degenerierten Gleichgewichte $2c \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c'$ beschreiben die konformative Beweglichkeit der Nebenprodukte. Unter Berücksichtigung der aus dem Tieftemperaturspektrum bei -80°C ableitbaren Zusammensetzung des Dreikomponentengemisches der Aza[14]annulene betragen die Konzentrationen von $2b$ 8.5% und von $2c$ sowie $2c'$ je 4.25%. Das Verhältnis von $2b$ zu $2c$ oder $2c'$ lautet somit 2:1. Die beiden ungleichen α -Protonen 2-H/14-H im Nebenprodukt $2c$ und $2c'$ werden durch den Austauschvorgang $2c \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c'$ identisch. Sie mischen ferner mit den beiden in ihrer chemischen Umgebung gleichen α -Protonen von $2b$. Es resultiert somit ein Dublett bei $\delta = 10.08$. Die Protonen 6-H/10-H von $2b$ und $2c$ sowie $2c'$ sind in ihrem Charakter durch den Mischungsprozeß $2c \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c'$ zu $3/4 H_i$ und $1/4 H_a$. Sie absorbieren als breite Bande um $\delta = 1.8$. Die Protonen 5-H/11-H von $2b$ und $2c$ sowie $2c'$ finden sich als breite Bande um $\delta = 5.59$. Hier gilt ganz analog: durch den Mischungsprozeß $2c \rightleftharpoons 2b \rightleftharpoons 2c'$ sind sie im Zeitmittel zu $3/4 H_a$ und $1/4 H_i^*$).

Die Nebenprodukte der Aza[14]annulene sind stärker diatrop als das Hauptprodukt (s. o.). Sie zeigten aber eine deutlich größere konformative Beweglichkeit, wie die hier nicht vorgestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwischen -80 und 100°C lehren.

Das im Formelbild von Abb. 2 erscheinende Gleichgewicht zwischen Hauptprodukt $2a$ und den Nebenprodukten $2b$, $2c$ und $2c'$ ist plausibel – im DC der Aza[14]annulene $2a - c$ erscheint nur ein Substanzfleck –, aber nicht bewiesen. Es gibt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bis 100°C nicht zu erkennen. Höhere Temperaturen scheiden wegen Zersetzung der Probe aus.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für großzügige Unterstützung gedankt. Die 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden freundlicherweise im *Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe* aufgenommen.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60, Jeol JNM-MH 100, Bruker WH 90 DS und WH 300. – UV-Spektren: Cary 14. – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.05–0.20 mm, Woelm Kieselgel und Woelm Aluminiumoxid. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram-SIL G/UV₂₅₄-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel & Co., Düren. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

Tetracyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{10,13}]trideca-5,7,11-trien-endo-3-carbonsäure-ethylester (4) und *Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-carbonsäure-ethylester (5)*⁴⁾: Zu 3.0 g aktiviertem Cu-Pulver und 3.12 g 3^3 läßt man bei 80°C unter Rühren innerhalb von ca. 1 h 8.0 g Diazoessigsäure-ethylester tropfen, rührt noch 1 h und läßt dabei auf Raumtemp. abkühlen. Das Reaktionsgemisch wird mit Ether aufgenommen, das Cu-Pulver abfiltriert, das Reaktionsprodukt an möglichst wenig Kieselgel adsorbiert und einer Trockensäulenchromatographie unterworfen (2 Säulen 75 cm \times 2.5 cm, Pentan/Ether 9:1). Um die Adsorptionswärme gering zu halten, wurde das Kieselgel vorher mit ca. 5% Ether beladen. Die Säulen werden nach ca. 1.5 h zerschnitten und die Produkte mit Ether extrahiert. 1. Zone: Ausgangsmaterial 3; 2. Zone: vorwiegend 4 und wenig 5;

*) Diese Angaben fußen auf den Konzentrationsverhältnissen bei -80°C .

3. Zone: vorwiegend **5** und wenig **4**. Die aus der 2. und 3. Zone erhaltenen Carbenaddukte werden durch Trockensäulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 , Aktivität III, das mit ca. 2.5% Ether beladen wurde, nachgetrennt (2 Säulen $60\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$, Pentan/Ether 9: 1). Bis zu 90% des eingesetzten Kohlenwasserstoffs **3** werden umgesetzt. Bezogen auf umgesetztes **3** erhält man im allgemeinen 60% Carbenaddukte, die zu ca. 15% aus farblosem, flüssigem **4** und ca. 85% aus farblosem, flüssigem **5** bestehen. **4**: UV (Cyclohexan): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 227 (3500). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS intern): δ = 6.47 (schmales m, 11-, 12-H); 6.30–5.20 (m, 5-, 6-, 7-, 8-H); 4.07 (q, J = 7 Hz, 2 Methylen-H); 3.40 (m, 9-, 10-, 13-H); 2.0 (br. m, 1-, 2-, 4-H); 1.26 (3-H überlagert durch t, J = 7 Hz, 3 Methyl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49

4: Gef. C 79.09 H 7.62 Molmasse 242 (MS)

5: Gef. C 79.17 H 7.56 Molmasse 242 (MS)

5: UV (Cyclohexan): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 250 (1700). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS intern): δ = 5.95 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.80 (s, 4-, 5-H); 4.09 (q, J = 7 Hz, 2 Methylen-H); 3.60 (m, 1-, 8-H); 2.58 (m, 9-, 13-H); 2.27 (schmales m, 10-, 12-H); 1.53 (pseudo-s, 11-H); 1.23 (t, J = 7 Hz, 3 Methyl-H).

Die Unterscheidung zwischen der *racem*-Verbindung **4** und der *meso*-Verbindung **5** folgt aus den UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten. Eine Diskussion über die räumliche Relativanordnung von Dreiring und Estergruppe in **4** und **5**, die dazu im wesentlichen analog gebaute Verbindungen heranzieht, findet sich bei Frank⁴). Auf eine Trennung der Ester **4** und **5** kann auch verzichtet werden. Die 2. und 3. Zone der ersten Trockensäulenchromatographie werden dann gemeinsam isoliert und verseift.

Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-carbonsäure (6)⁴: 1.2 g NaOH werden in 3 ml Wasser und 6 ml Ethanol gelöst. Unter Rühren läßt man 2.0 g des Estergemisches **4** und **5** zutropfen. Nach 1.5 h bei 40°C verdünnt man mit 100 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether. Die wäßr. Phase wird mit verd. Schwefelsäure auf pH 4 angesäuert und dreimal mit je 80 ml Ether extrahiert. Man wäscht die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, zieht den Ether ab und nimmt den Rückstand in 50 ml siedendem Methanol auf. Im Kühlschrank kristallisieren 679 mg (38%) farbloses **6**, Schmp. 222°C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{max} [nm] (ϵ) = 253 (1600). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, TMS intern): δ = 12.44 br. s, 1 NH; 6.02 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.80 (s, 4-, 5-H); 3.56 (schmales m, 1-, 8-H); 2.50 (schmales m, 9-, 10-, 12-, 13-H); 1.82 (s, 11-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.58

endo: Gef. C 78.32 H 6.54 Molmasse 214 (MS)

exo: Gef. C 77.97 H 6.54 Molmasse 214 (MS)

Bei stärkerem Einengen der Methanolmutterlauge kristallisieren ca. 100–150 mg eines Gemisches von **6** und der isomeren *exo*-Carbonsäure aus. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ether/Pentan wird farblose *Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-exo-11-carbonsäure* isomerenfrei erhalten, Schmp. 161–164°C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{max} [nm] (ϵ) = 254 (1500). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): δ = 5.98 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.76 (s, 4-, 5-H); 3.69 (schmales m, 1-, 8-H); 2.82 (schmales m, 9-, 13-H); 2.37 (schmales m, 10-, 12-H); 1.89 (t, J = 6 Hz, 11-H). Während 11-H bei **6** als Singulett erscheint, findet man bei der *exo*-Carbonsäure ein Triplett mit J = 6 Hz (*all-cis*-Anordnung der Cyclopropylprotonen).

Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-carbonylazid (7): Zu 565 mg **6** in 13 ml Aceton gibt man unter Rühren 380 mg Triethylamin in 3.5 ml Aceton. Dazu tropft man bei 0°C 470 mg Chlorameisensäure-ethylester in 3.5 ml Aceton und anschließend bei derselben Temp. 410 mg Natriumazid in 15 ml Wasser. Nach 1 h wird in 40 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit

je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Calciumchlorid wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen. 569 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 91 °C (Zers., aus Pentan/Ether). – UV (Dioxan): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 258 (1900). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): δ = 5.97 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.75 (s, 4-, 5-H); 3.58 (schmales m, 1-, 8-H); 2.52 (schmales m, 9-, 10-, 12-, 13-H); 1.64 (pseudo-s, 11-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (239.3) Ber. C 70.27 H 5.47 N 17.56
Gef. C 70.08 H 5.54 N 17.68 Molmasse 239 (MS)

(*Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-yl*)isocyanat (**8**): 569 mg **7** werden unter Stickstoff in 50 ml trockenem Benzol 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **8** als leicht gelbes Öl zurück. Auf seine Reinigung wird verzichtet. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): δ = 5.97 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.75 (s, 4-, 5-H); 3.58 (schmales m, 1-, 8-H); 2.76 (s, 11-H); 2.52 (schmales m, 9-, 13-H); 2.08 (d, J = 3 Hz, 10-, 12-H).

N-(*Tetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-yl*)harnstoff (**9**): Nur für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde **8** isoliert. Die benzolische Lösung von **7** wird nach dem Erhitzen etwa zur Hälfte abgezogen und mit Ether auf 100 ml aufgefüllt. Durch diese Lösung läßt man 1 h einen getrockneten schwachen Ammoniakstrom perlen. **9** scheidet sich in weißen Flocken ab, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet werden. 468 mg (86%, bez. auf **7**), Schmp. 196 °C (Zers., aus Methanol). – UV (Dioxan): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 250 (1700). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): δ = 5.98 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.75 (s, 4-, 5-H); 4.85 (br. s, 1 NH); 4.72 (br. s, 2 NH); 3.60 (schmales m, 1-, 8-H); 2.55 (schmales m, 9-, 11-, 13-H); 2.07 (d, J = 3 Hz, 10-, 12-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (228.3) Ber. C 73.66 H 7.06 N 12.27
Gef. C 73.57 H 6.92 N 12.15 Molmasse 228 (MS)

N-Nitroso-N-(*tricyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien-endo-11-yl*)harnstoff (**10**): Die Suspension von 521 mg **9** und 850 mg wasserfreiem Natriumacetat in 50 ml Ether wird auf 0 °C abgekühlt. Dazu läßt man unter Rühren schnell eine stark gekühlte Lösung von 550 mg Distickstofftetroxid in 10 ml Ether tropfen. Man rührt noch 1 h, saugt ab, wäscht mit Ether und schüttelt das Filtrat dreimal mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Der Filtrerrückstand wird noch ein zweites Mal mit Distickstofftetroxid behandelt. Die vereinigten Etherlösungen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers bleiben 426 mg (72%) eines grüngelben Feststoffs zurück. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man **10** in gelben Plättchen, Schmp. 138 °C (Zers.). – UV (Methanol): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 240 (5050), 392 (830); λ_{max} = 405 (1040), 432 (850). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern): δ = 6.64 (br. s, 1 NH); 5.93 (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.74 (s, 4-, 5-H); 5.50 (br. s, 1 NH); 3.62 (schmales m, 1-, 8-H); 2.71 (schmales m, 9-, 13-H); 2.29 (s, 11-H); 2.17 (d, J = 3 Hz, 10-, 12-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (257.3) Ber. C 65.35 H 5.88 N 16.33
Gef. C 65.09 H 5.87 N 16.23 Molmasse 257 (MS)

endo-11-Azidotetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien (**11**): 426 mg **10** werden in 12 ml Methanol aufgenommen. Hierzu wird eine Lösung von 450 mg Lithiumazid in 12 ml Methanol getropft. Man rührt 3 h unter Stickstoff, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt säulenchromatographisch (SiO_2 , Säule 30 cm \times 2.5 cm, Pentan/Ether 19:1). Die beiden Substanzen (DC: zwei Flecke), die zuerst eluiert werden, sind nicht getrennt und werden daher gemeinsam isoliert. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht dieses Gemisch von 132 mg zu ca. 37% aus **11** (ca. 48 mg, 14% **11**, bez. auf **10**) und ca. 63% aus einer Komponente unbekannter Struktur. Die Prozentangaben folgen aus der Annahme gleicher Protonenzahl für beide Komponenten. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3 , TMS intern) des Gemisches können die Daten für **11** ent-

nommen werden: $\delta = 5.98$ (AB-System, 2-, 3-, 6-, 7-H); 5.75 (s, 4-, 5-H); 3.60 (schmales m, 1-, 8-H); 2.93 (s, 11-H); 2.54 (schmales m, 9-, 13-H); 2.07 (d, $J = 3$ Hz, 10-, 12-H).

Aza[14]annulen (2): 132 mg des beschriebenen Gemisches werden in 1.5 l Pentan nach Durchleiten von trockenem Stickstoff bei -70°C 1.3 h mit einer Quecksilberniederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die blaßgrüne Lösung wird im Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingengt und filtriert. Sie erscheint jetzt intensiv grünrot gefärbt. Nach Zugabe von 10 ml Ether wird schnell über eine kurze Kieselschicht (5 cm \times 2.5 cm) filtriert und mit Pentan/Ether (9:1) nachgewaschen. Die Lösung wird auf 2–3 ml eingengt. Im Kühlschrank kristallisieren 21 mg (ca. 50%, bez. auf **11**) **2** in dunkelvioletten Nadeln aus, Schmp. $\geq 135^\circ\text{C}$ (Zers.). – UV (Dioxan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 323 (76700), 398 (7200), 499 (420), 512 (494), 544 (531), 561 (593), 599 (1685), 620 (1760); $\lambda_{\text{sh}} = 420$ (4760), 435 (3460), 580 (642). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren s. Text.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$ (183.2) Ber. C 85.20 H 7.15

Gef. C 85.04 H 7.20 Molmasse 183 (MS)

- 1) Annulene, 30. Mittel.; 29. Mittel.: *W. Gilb* und *G. Schröder*, Chem. Ber. **115**, 240 (1982), vorstehend.
- 2) Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmitteilung publiziert: *H. Röttele* und *G. Schröder*, Angew. Chem. **92**, 204 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 207 (1980).
- 3) *G. Schröder* und *W. Martin*, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 130 (1966).
- 4) *G. Frank*, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1974.
- 5) Zur Umwandlung einer Estergruppe in einen Azidorest s. *W. Kirmse* und *H. Schütte*, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968); *W. Kirmse*, *O. Schnurr* und *H. Jendralla*, ebenda **112**, 2120 (1979).
- 6) *Y. Gaoni* und *F. Sondheimer*, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 299; *J. F. M. Oth* und *G. Chiurdoglu*, Conformational Analysis, IUPAC, Butterworth, London 1971; *R. C. Haddon*, *V. R. Haddon* und *L. M. Jackman*, Fortschr. Chem. Forsch. **16**, 103 (1971).
- 7) a) Aza[13]- und b) Aza[17]annuleny-Anionen: ^{7a)} *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). – ^{7b)} *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).

[153/81]