

- [3] Siehe z. B. A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, *Chem. Commun.* 1969, 903; J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill u. T. V. van Aiken, *ibid.* 1969, 1204; S. Masamune, S. Takada u. R. T. Seidner, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7769 (1969).
- [4] a) A. G. Anastassiou u. J. H. Gebrian, *Tetrahedron Lett.* 1970, 825; b) *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4011 (1969); c) S. Masamune, K. Hojo u. S. Takada, *Chem. Commun.* 1969, 1204; d) A. G. Anastassiou, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, *ibid.* 1970, 375; e) A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, *ibid.* 1970, 1133; f) K. Hojo u. S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6690 (1970).
- [5] Siehe z. B. E. P. Woo u. F. Sondheimer, *Tetrahedron* 26, 3933 (1970); G. Schröder, R. Neuberg u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 84, 36 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 51 (1972).
- [6] Siehe z. B. J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6259; G. Schröder, G. Kirsch u. J. F. M. Oth, *ibid.* 1969, 4575; R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971); J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 24, 573 (1971).
- [7] G. Schröder u. W. Martin, *Angew. Chem.* 78, 117 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 130 (1966), dort weitere Lit.
- [8] Eingehende Diskussion für (2) siehe M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke u. G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1579.
- [9] Die Verbindung ergab zufriedenstellende Werte bei der C,H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (osmotrisch oder massenspektrometrisch).
- [10] Inzwischen gelang es uns, durch Photolyse des Methylenadduktes von (1) Cycloheptadeca-octaen, $C_{17}H_{18}$, darzustellen. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von $C_{17}H_{18}$ mit denen der Oxa[17]annulene läßt keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen.

(2)–(4) erfolgen durch Trockensäulenchromatographie (SiO_2 ; Pentan/Äther=9:1) und Umkristallisation (aus Methanol) (Tabelle 1).

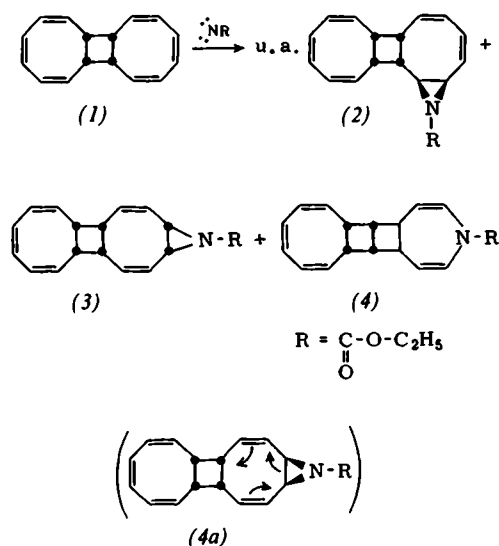


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(4).

Verb. [5]	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	$^1\text{H-NMR}$, τ in ppm [b]	UV λ in nm (ε) [c]
(2)	≈ 20	64	3.80–4.65 (10 H/m) 5.92 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.50–7.75 (5 H/m) 7.76 (1 H/m) 8.77 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{sh} 230 (7200) λ_{sh} 260 (2100)
(3)	≈ 9	93	4.27 (10 H/schmales m) 5.90 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.58 (4 H/AA'BB') 7.02 (2 H/s) 8.73 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{sh} 262 (1900)
(4)	≈ 9	74	3.15 (2 H/d; J = 10 Hz) 4.10 (4 H/s); 4.27 (2 H's) 5.20 (2 H/pseudo-d; J = 10 Hz) 5.75 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.47 (4 H/m); 7.63 (2 H/m) 8.65 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{max} 230 (23000) λ_{sh} 265 (1900)

[a] Bezogen auf eingesetztes (1).

[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl_4 , mit TMS als innerem Standard.

[c] In Cyclohexan.

Aza[17]annulene^{(1, 2)(**)}

Von Gerhard Schröder, Günter Heil, Herbert Röttele und Jean F. M. Oth⁽¹⁾

Herrn Professor R. Criegee zum 70. Geburtstag gewidmet

Aza[17]annulene sind aus den gleichen Gründen wie Oxa[17]annulene⁽¹⁾ von Interesse.

In Analogie zur Epoxidierung⁽¹⁾ gibt die Reaktion von (1) in CH_2Cl_2 bei 20°C mit N-Äthoxycarbonylnitren (aus N-p-Nitrobenzolsulfonyloxy-urethan und Triäthylamin⁽³⁾) ein asymmetrisches Addukt (2) und zwei symmetrische Addukte (3) und (4). Abtrennung und Reinigung von

Laut NMR-Spektrum ist (2) ein asymmetrisches Molekül, (3) und (4) sind symmetrische Moleküle. Die sterische Orientierung des Aziridinringes in (2) wird durch NMR-Spektrenvergleich mit dem analogen Epoxid⁽¹⁾ hergeleitet. Der Aziridinring in (3) kann sich nur in anti-Position zu den Cyclobutylprotonen befinden, da bei syn-Anordnung [(4a)] Cope-Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile zu (4) eintritt. Nur so können wir die Bildung von (4) deuten. Diese Umlagerung hat einen Vorläufer: Das Addukt aus Cyclooctatetraen und N-Äthoxycarbonylnitren isomerisiert beim Erwärmen. Dabei entsteht durch Cope-Umlagerung N-Äthoxycarbonyl-4-aza-bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien⁽⁴⁾. Besonders auffallend sind im NMR-Spektrum von (4) das Dublett bei $\tau = 3.15$ und das Pseudodublett bei $\tau = 5.20$. Sie entsprechen in Habitus und chemischer Verschiebung den Signalen, die den zum Stickstoff α - und β -ständigen Protonen im N-Äthoxycarbonyl-4-aza-bicyclo[5.2.0]nonatrien⁽⁴⁾ zukommen.

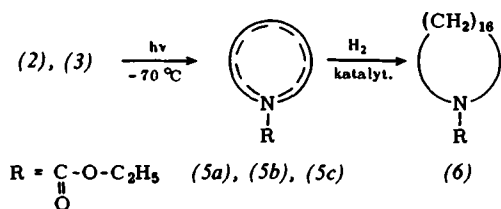
Bei der Photolyse der Aziridine (2) und (3) mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei -70°C in Äther entstehen die

[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dr. G. Heil und Dr. H. Röttele
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Prof. Dr. J. F. M. Oth
Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Aza[17]annulene (5a)–(5c). Unter den gleichen Bedingungen bilden sich aus der Verbindung (4) extrem instabile Folgeprodukte, die sich bislang einer Isolierung und Identifizierung entzogen haben.



(5a), (5b) und (5c) unterscheiden sich nur in der Sequenz und der individuellen Zahl von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Bei ihrer katalytischen Hydrierung wird das gleiche, flüssige, monocyclische Urethan (6) erhalten (siehe Tabelle 2).

Die Abtrennung von (5a)–(5c) von anderen Reaktionsprodukten gelingt durch Säulenchromatographie (SiO₂; Pentan/Äther=30:1) und Umkristallisation (aus Pentan/Äther=1:1). Aus (2) wird durch Photolyse bei –70°C ein durch Säulenchromatographie und Umkristallisation nicht trennbares Gemisch von zwei Aza[17]annulenen (5a) und (5b), aus (3) das Aza[17]annulen (5c) zugänglich. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß bei der Bestrahlung von (2) bei –100°C praktisch reines (5a) anfällt. Ein NMR-Spektrenvergleich der bei –70 und –100°C anfallenden Photolyseproben von (2) läßt erkennen, daß in der Probe von –70°C neben (5a) ca. 20% (5b) vorliegen. (5a)/(5b) und (5c) sind kristallin und rot, thermisch bis wenigstens 80°C stabil und außerordentlich luftempfindlich.

Tabelle 2. Daten der Verbindungen (5a)/(5b), (5c) und (6).

Verb. [5]	Ausb.	Fp (°C)	¹ H-NMR, τ in ppm	UV λ in nm (ε)
(5a)/(5b)	≈ 34% aus (2)	83–97	2.6 (ca. 2 H/zwei d; J = 12 Hz) 3.0–4.0 (ca. 9 H/m) 4.8–6.5 (ca. 7 H/m, davon 2 H als zwei q bei 5.8; J = 7.0 Hz) 8.6 (3 H/zwei t; J = 7.0 Hz) [a]	λ _{max} 246 (24 000) λ _{max} 320 (60 500) λ _{max} 420 (8 500) [d]
(5c)	≈ 30% aus (3)	111–113	3.0–4.0 (10 H/m) 5.0–6.4 (8 H/m, davon 2 H als zwei q bei 5.80; J = 7.0 Hz) 8.67 (3 H/zwei t; J = 7.0 Hz) [b]	λ _{max} 242 (22 000) λ _{max} 306 (71 000) λ _{max} 409 (9 800)
(6)	≈ 80%	flüssig	5.96 (2 H/q; J = 7.0 Hz) 6.8 (4 H/pseudo-t; J = 7 Hz) 8.7 (28 H/pseudo-s) 8.78 (3 H/t; J = 7.0 Hz) [c]	[e] —

[a] 100-MHz-Spektrum, in CS₂, bei –60°C, mit TMS als innerem Standard.

[b] 100-MHz-Spektrum, in CS₂/[D₈]-THF, bei –100°C, mit TMS als innerem Standard.

[c] 60-MHz-Spektrum, in CCl₄, bei 40°C, mit TMS als innerem Standard.

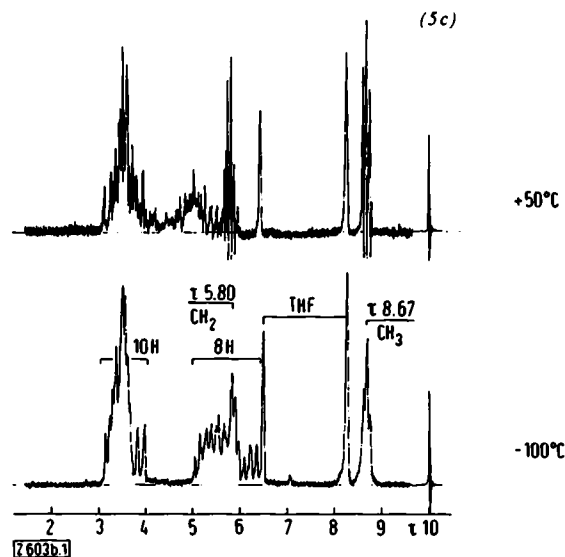
[d] In Cyclohexan.

[e] In Äther.

Die NMR-Spektren von (5a)/(5b) und (5c) sind analog denen der Oxa[17]annulene⁽¹⁾ sehr kompliziert. Die Temperaturabhängigkeit der Signale ist nur schwach ausgeprägt. Deutliche Hinweise auf π-Elektronendelokalisation liegen nicht vor⁽⁶⁾. Wir sehen uns außerstande, anhand der spektroskopischen Daten sichere Aussagen über die Konfigurationen der Aza[17]annulene zu machen.

Ebenso wie die Oxa[17]annulene⁽¹⁾ werden die Aza[17]annulene (5a)/(5b) und (5c) am besten als Polyolefine beschrieben. Wiederum sind Konfigurationsisomere iso-

lierbar, die thermisch nicht ineinander umgewandelt werden können.



Das Studium der inzwischen synthetisierten Aza[13]annulene⁽⁷⁾ wird sicherlich dazu beitragen, einige der hier angeschnittenen Fragen besser zu beantworten.

Eingegangen am 4. Januar 1972 [Z 603b]

[1] Annulene, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: G. Schröder, G. Plinke u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 84, 472 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 5 (1972).

[2] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2128 (1972); beschreiben ein methano-überbrücktes, zweifach anelliertes Bisdehydroaza[17]annulen.

[3] W. Lwowski u. T. J. Maricich, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3630 (1965).

[4] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* 76, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 582 (1964).

[5] Die Verbindung ergab zufriedenstellende Werte bei der C,H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch oder massenspektrometrisch).

[6] Inzwischen gelang es uns, durch Photolyse des Methylenadduktes von (1) Cycloheptadeca-octaen, C₁₇H₁₈, darzustellen. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von C₁₇H₁₈ mit denen der Aza[17]annulene läßt keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen.

[7] G. Frank, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1971, und Teil der geplanten Dissertation.