

Das Edukt (*R*)-(1) ist leicht in 100 g-Mengen aus Diisopropylidenmannit zugänglich, dessen Herstellung<sup>[1]</sup> verbessert werden konnte. Das aus (1) und Methyllithium/Kupfer(I)-iodid gewonnene 1,2-Butandiol-Derivat (2a) wurde direkt mit Bromwasserstoff/Eisessig<sup>[2]</sup> in das Gemisch der Bromalkylacetate (3a)/(4a) umgewandelt, aus dem durch Eliminierung 1,2-Epoxybutan (5a) entstand. Der Drehwert von (5a) stimmte mit dem Literaturwert<sup>[3]</sup> für optisch reines (*S*)-(5a) überein. Analog wurde optisch reines (*S*)-1,2-Epoxyheptan (5b) hergestellt<sup>[4]</sup>. Beim Schritt (1)→(2b) gab Variante B<sup>[5]</sup> höhere Ausbeuten (67%) als Variante A (43%) (Schema 1).

#### Arbeitsvorschrift

**Diisopropylidenmannit:** In 2800 ml Aceton löste man 544 g wasserfreies Zinkchlorid (nicht umgeschmolzen), ließ die Lösung drei Tage über 200 ml Molekularsieb 3 Å stehen, gab 340 g D-Mannit zu und rührte 2 h bei Raumtemperatur, wobei der Mannit in Lösung ging. Nach Abfiltrieren des Molekularsiefs wurde der Ansatz schnell in eine Lösung von 680 g Kaliumcarbonat in 700 ml Wasser, die mit 2000 ml Ether überschichtet war, eingerührt. Nach 30 min wurde vom Zinkcarbonat dekantiert und der Niederschlag mit Ether/Aceton (1:1) gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute 470 g feuchtes Rohprodukt, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist.

(*R*)-(1): Diisopropylidenmannit wurde nach<sup>[6]</sup> mit Natriumperiodat gespalten und der erhaltene Aldehyd unmittelbar mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Das optisch aktive Isopropylidenglycerin, das sich – entgegen den Angaben in<sup>[6]</sup> – ohne Racemisierung destillieren läßt (Kp = 33 °C/0.1 Torr; α<sub>D</sub><sup>20</sup> = +15.59° (unverdünnt)), wurde nach<sup>[6]</sup> mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu (*R*)-(1) umgesetzt; Fp des Rohprodukts: 20–25 °C.

(*S*)-(5a): Zu einer nach<sup>[7]</sup> hergestellten Lösung aus 6.79 g CuI in 15 ml Ether und 71.3 mmol CH<sub>3</sub>Li in 40 ml Ether wurden bei –35 °C 7.25 g (1) in 35 ml Ether gegeben. Innerhalb 1 h erwärmte man auf 0 °C und rührte noch 12 h. Nach Hydrolyse mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wurde mehrfach ausgeethert, die etherische Lösung getrocknet und destilliert; Ausbeute 2.31 g (70%) (2a), α<sub>D</sub><sup>25</sup> = +19.2° (c = 0.8 g/100 ml, Methanol). – Zu 2.12 g (2a) wurden bei 0 °C innerhalb 5 min 11.6 g HBr/Eisessig (gesättigt) getropft. Nach 30 min wurde mit 100 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, mehrfach ausgeethert und destilliert; Ausbeute 2.6 g (82%) (3a)/(4a), Kp = 72 °C/16 Torr. – Eliminierung nach<sup>[2]</sup> in *n*-Pentanol mit Kaliumpentanolat ergab daraus 0.93 g (*S*)-(5a), Ausbeute 96%, α<sub>D</sub><sup>16</sup> = –12.25° (c = 6 g/100 ml, Dioxan); Lit.<sup>[3]</sup>: α<sub>D</sub><sup>16</sup> = –12.4°.

Eingegangen am 1. August 1979 [Z 394]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] E. Baer, Biochem. Prep. 2, 31 (1952).

[2] Spaltung und Eliminierung wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Umsetzung von Glycolen zu Epoxiden durchgeführt: B. T. Golding, D. R. Hall, S. Sakrikar, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 1214.

[3] J. L. Coke, R. S. Shue, J. Org. Chem. 38, 2210 (1973).

[4] Das von K. Mori, Agric. Biol. Chem. 40, 1617 (1976), erhaltene (*S*)-(5b) (α = –14°) ergab bei der völlig stereoselektiven Synthese von (*S*)-Massiolacton das Enantiomer des Naturstoffs in 90.5% optischer Reinheit. Nimmt man für das Edukt (*S*)-(5b) die gleiche optische Reinheit an, so läßt sich für optisch reines (*S*)-1,2-Epoxyheptan (*S*)-(5b) α = –15.5° berechnen; gemessen wurde α<sub>D</sub><sup>15</sup> = –15.6° (c = 1.8%, Ethanol).

[5] Reaktionsbedingungen entsprechend G. Fouquet, M. Schlosser, Angew. Chem. 86, 50 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 82 (1974); zit. Lit.

[6] J. J. Baldwin, A. W. Raab, K. Mensler, B. H. Arison, D. E. McClure, J. Org. Chem. 43, 4876 (1978).

[7] C. R. Johnson, G. A. Daira, J. Am. Chem. Soc. 95, 7777 (1973).

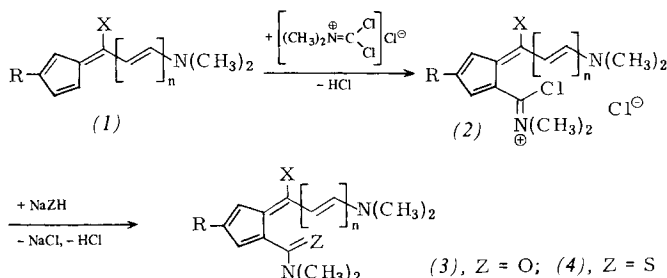
## Synthese carbo- und heterocyclischer π-Elektronensysteme mit pentafulvenoiden Chlorformamidinium-chloriden

Von Klaus Hafner und Hans-Peter Krimmer<sup>[\*]</sup>

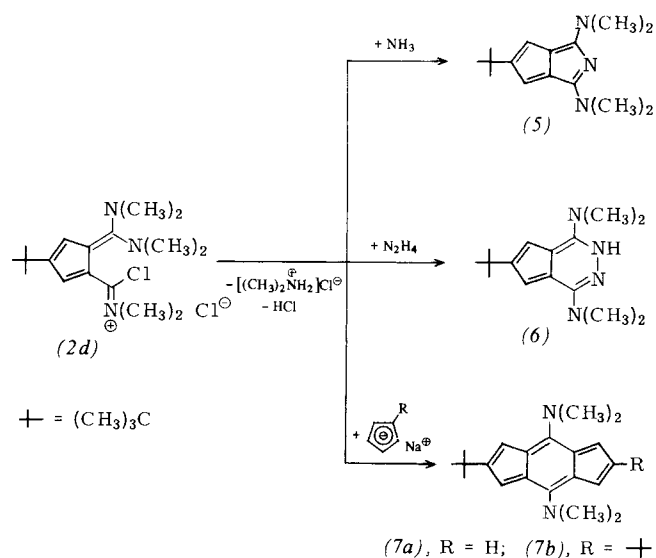
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

1960 berichteten Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger<sup>[1]</sup> erstmals über Herstellung und Reaktionen von „Carbamidchloriden“ (Chlorformamidinium-chloriden), die sich in den letzten zwei Dezennien als reaktive Synthone bewährten<sup>[2]</sup>. Wir fanden jüngst erstmals einen Zugang zu pentafulvenoiden Chlorformamidinium-chloriden, die überraschend einfache Synthesen interessanter carbo- und heterocyclischer π-Elektronensysteme ermöglichen.

In Analogie zur Formylierung von 6-(Dialkylamino)fulvenen vom Typ (1)<sup>[3]</sup> führt deren Umsetzung mit Dichlormethylen(dimethyl)ammonium-chlorid<sup>[2]</sup> zu den cyclisch vinyllogenen Chlorformamidinium-chloriden (2) (gelbe hygroskopische Kristalle; Ausb. 50–70%), die sich durch hohe Reaktivität gegenüber zahlreichen nucleophilen Partnern auszeichnen. Strukturbeweisend sind u. a. ihre Hydrolyse oder Reaktion mit Natriumhydrogensulfid zu den Carbonsäure- bzw. Thiocarbonsäureamiden (3) bzw. (4) (gelbe Kristalle; Ausb. 35–90%).



	R	X	n
a	H	H	0
b	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	0
c	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	0
d	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	0
e	H	H	1



[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. H.-P. Krimmer  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Mit geeigneten Nucleophilen cyclisieren die 1,4- bzw. 1,6-bifunktionellen Fulvene (2); so reagiert (2d) mit Ammoniak zu 5-*tert*-Butyl-1,3-bis(dimethylamino)-2-azapentalen (5)<sup>[4]</sup> in 31% Ausbeute (blauviolette Nadeln), während mit Hydrazin 6-*tert*-Butyl-1,4-bis(dimethylamino)-2*H*-cyclopenta[d]pyridazin (6) (dunkelgrüne Nadeln, Ausb. 51%) gebildet wird. Die Reaktion von (2d) mit Natrium-cyclopentadienid bzw. dessen *tert*-Butylderivat ergibt die 4,8-Bis(dimethylamino)-*s*-indacene (7a) und (7b) (grüne bzw. goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen; Ausb. 30 bzw. 38%) als thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabile Derivate der bisher nur in Lösung bei tiefen Temperaturen nachgewiesenen Stammverbindung<sup>[5]</sup>.

Wie (2d) reagiert auch (2e) mit Ammoniak zum beständigen 4-(Dimethylamino)-5-azaazulen (8) (blutrote Blättchen; Ausb. 54%)<sup>[6]</sup>.

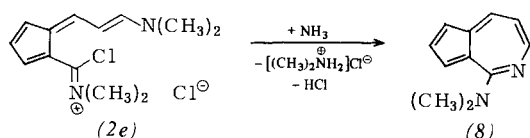


Tabelle 1 enthält physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von (5), (6) und (7) verwendet werden. (2d) läßt sich als Perchlorat isolieren.

(5): In die (2d)-Lösung leitet man bei 0°C 30 min einen schwachen Strom trockenen Ammoniaks. Nach 2 h setzt man 200 ml gesättigte wäßrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zu und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 ml). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B IV mit Essigester chromatographiert; aus der vorlaufenden violetten Zone werden 770 mg (31%) (5) isoliert.

(6): Zur (2d)-Lösung gibt man bei Raumtemperatur 320 mg (10 mmol) wasserfreies Hydrazin, erhitzt 2 h zum Sieden und arbeitet wie bei (5) auf. Aus der vorlaufenden dunkelgrünen Zone werden 1.33 g (51%) (6) gewonnen.

(7a) und (7b): Zur (2d)-Lösung werden bei Raumtemperatur 3.7 ml (10 mmol) einer 2.69 M Lösung von Natriumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h Erhitzen zum Sieden wird wie bei (5) aufgearbeitet; Ausbeute 880 mg (30%) (7a). (7b) wird analog mit Natrium-*tert*-butyl-cyclopentadienid erhalten.

(8): Zu einer Lösung von 1.5 g (10 mmol) (1e)<sup>[3]</sup> und 2.0 g (20 mmol) Triethylamin in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei 0°C unter N<sub>2</sub> und Rühren eine Suspension von 1.6 g (10 mmol) Dichlormethylen(dimethyl)ammonium-chlorid in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird 30 min lang trok-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (2a), (3a-d), (4a), (5), (6), (7a), (7b) und (8).

Verb.	Fp [°C]	UV (Dioxan) λ [nm] (lg ε)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ-Werte
(2a)	173	284 (4.18) [a] 386 (4.66)	3.66 (s, 3 H, 6-N CH <sub>3</sub> ), 3.72 (s, 3 H, 6-N CH <sub>3</sub> ), 3.87 (s, 6 H, CCl N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.90 (m, 2 H, H-3, 4), 7.73 (m, 1 H, H-2), 8.42 (s, 1 H, H-6) [d]
(3a)	122	239 (3.99) 340 (4.44)	3.13 (s, 6 H, 6-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.27 (s, 6 H, CO N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.38 (dd, J <sub>1</sub> = 4.8 Hz, J <sub>2</sub> = 3.2 Hz, 1 H, H-3), 6.52 (dd, J <sub>1</sub> = 3.2 Hz, J <sub>2</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 6.71 (dd, J <sub>1</sub> = 4.8 Hz, J <sub>2</sub> = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 8.02 (s, 1 H, H-6)
(3b)	91	243 (4.06) 342 (4.41)	1.23 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.13 (s, 6 H, 6-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.26 (s, 6 H, CO N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.43 (d, J = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 6.51 (d, J = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 7.82 (s, 1 H, H-6)
(3c)	121	253 (4.14) 356 (4.27)	3.03 (s, 12 H, 6-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.16 (s, 6 H, CO N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.14 (dd, J <sub>1</sub> = 4.0 Hz, J <sub>2</sub> = 3.1 Hz, 1 H, H-3), 6.28 (dd, J <sub>1</sub> = 4.0 Hz, J <sub>2</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H-4), 6.52 (dd, J <sub>1</sub> = 3.1 Hz, J <sub>2</sub> = 1.9 Hz, 1 H, H-2)
(3d)	236	255 (4.18) 363 (4.25)	1.23 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.98 (s, 12 H, 6-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.10 (s, 6 H, CO N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.03 (d, J = 2.3 Hz, 1 H, H-4), 6.43 (d, J = 2.3 Hz, 1 H, H-2)
(4a)	124	265 (4.24) 340 (4.38) 417 (3.47)	3.27 (s, 6 H, 6-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.30–3.60 (breites s, 6 H, CS N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.26 (dd, J <sub>1</sub> = 3.1 Hz, J <sub>2</sub> = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 6.32 (dd, J <sub>1</sub> = 4.6 Hz, J <sub>2</sub> = 3.1 Hz, 1 H, H-3), 6.69 (dd, J <sub>1</sub> = 4.6 Hz, J <sub>2</sub> = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 8.04 (s, 1 H, H-6)
(5)	229	225 (4.35) [b] 298 (4.32) 308 (4.32) 388 (3.11) 563 (2.71)	1.29 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.17 (s, 6 H, 1,3-N CH <sub>3</sub> ), 3.29 (s, 6 H, 1,3-N CH <sub>3</sub> ), 5.98 (s, 2 H, H-4, 6)
(6)	152	249 (4.49) [b] 298 sh (3.90) 592 (1.08)	1.31 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.11 (s, 12 H, 1,4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.43 (s, 2 H, H-5, 7), 11.35 (s, 1 H, NH, verschwindet mit D <sub>2</sub> O)
(7a)	199	284 (4.63) 410 (4.28) 471 (4.21) 693 (2.46)	1.20 (s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.40 (s, 12 H, 4,8-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.93 (t, J = 4.0 Hz, 1 H, H-6), 6.36 (s, 2 H, H-1, 3), 6.45 (d, J = 4.0 Hz, 2 H, H-5, 7)
(7b)	265	288 (4.34) 412 (4.00) 476 (3.91) 720 (2.12)	1.18 (s, 18 H, 2,6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.36 (s, 12 H, 4,8-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.27 (s, 4 H, H-1, 3, 5, 7)
(8)	73	221 (3.99) [c] 267 (4.28) 306 (4.29) 396 (3.34) 410 (3.31) 492 (3.16)	3.42 (s, 6 H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 6.30 (dd, J <sub>1</sub> = 7.7 Hz, J <sub>2</sub> = 6.2 Hz, 1 H, H-7), 7.04 (dd, J <sub>1</sub> = 3.8 Hz, J <sub>2</sub> = 1.7 Hz, 1 H, H-3), 7.10 (m, 1 H, H-1), 7.27 (dd, J <sub>1</sub> = 4.0 Hz, J <sub>2</sub> = 3.8 Hz, 1 H, H-2), 7.90 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, H-8), 8.04 (dd, J <sub>1</sub> = 6.2 Hz, J <sub>2</sub> = 1.7 Hz, 1 H, H-6)

[a] In CH<sub>3</sub> CN. [b] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [c] In *n*-Hexan. [d] In [D<sub>6</sub>]-Aceton.

#### Arbeitsvorschrift

(2d): Zu einer Lösung von 2.2 g (10 mmol) (1d)<sup>[7]</sup> und 2.0 g (20 mmol) Triethylamin in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man bei 0°C unter N<sub>2</sub> und Rühren eine Suspension von 1.6 g (10 mmol) Dichlormethylen(dimethyl)ammonium-chlorid in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und erhitzt 2 h unter Rückfluß zum Sieden. Die

kenes Ammoniak eingeleitet und wie bei (5) aufgearbeitet; Elutionsmittel: Hexan/Ether (4:1). Aus der vorlaufenden roten Zone werden 930 mg (54%) (8) erhalten.

Eingegangen am 29. November 1979 [Z 396]

[1] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960); H.

Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).

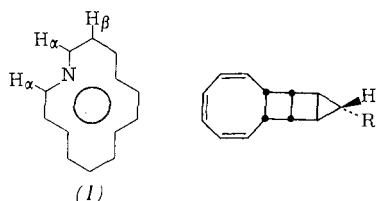
- [2] Siehe H. G. Viehe, Z. Janousek, Angew. Chem. 85, 837 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 806 (1973); Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Part I. Wiley, New York 1976, S. 343.
- [3] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 123 (1963); K. Hafner, Pure Appl. Chem., Suppl. 2, 1 (1971), dort weitere Lit.-Angaben.
- [4] K. Hafner, H.-G. Kläs, M. C. Böhm, Tetrahedron Lett. 1980, 41; (5) kann auch aus Lithium-*tert*-butyl-cyclopentadienid und 1,3-Dichlor-*N,N,N'*-*tert*-trimethyl-2-azatrimethincyanin-chlorid in 75% Ausb. dargestellt werden; H.-G. Kläs, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1979; vgl. auch H.-J. Gais, K. Hafner, Tetrahedron Lett. 1974, 771.
- [5] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 165 (1964); E. Sturm, Dissertation, Universität München 1965.
- [6] (8) wird auch durch Umsetzung des 5-Azaazulen-4-on Phosphorylchlorid-Komplexes mit Dimethylamin in 28% Ausb. erhalten; M. Gold, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1979.
- [7] (1d) wird analog zu 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, Justus Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964)) aus Lithium-*tert*-butyl-cyclopentadienid gewonnen.

## Aza[14]annulene<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Röttle und Gerhard Schröder<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Monocyclische Vinyloge des Benzols, Furans und Pyrrols mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen sind in größerer Zahl bekannt<sup>[1]</sup>. Kürzlich berichteten wir über Aza[18]annulen<sup>[2]</sup>, das erste monocyclische Vinyloge des Pyridins mit  $(4n+2)\pi$ -Elektronen. Heute teilen wir Synthese und einige Eigenschaften des aromatischen und konformativ beweglichen Aza[14]annulens (1) mit.



- (2), R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (3), R = COOH  
 (4), R = CON<sub>3</sub>  
 (5), R = NH-CONH<sub>2</sub>  
 (6), R = N<sub>3</sub>

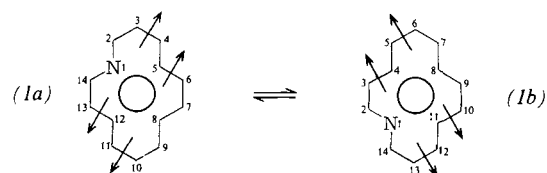
Tricyclo[6.4.0.0<sup>9,12</sup>]dodeca-2,4,6,10-tetraen<sup>[3]</sup> bildet mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver drei positionsisomere Monoaddukte, von denen (2) das Hauptprodukt ist<sup>[4]</sup>. Die Carbonsäure (3)<sup>[4]</sup> wird mit Triethylamin, Chlorameisensäure-ethylester und wäßrigem Natriumazid in das Säureazid (4) umgewandelt (92%). 3 h Erhitzen von (4) in Benzol gibt das nicht isolierte Isocyanat, das mit NH<sub>3</sub> zum Harnstoffderivat (5) reagiert (90%). Der nicht näher charakterisierte *N*-Nitrosoharnstoff [aus (5) mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Ether] setzt sich in Methanol mit Lithiumazid zum 11-Azidotetracyclo[6.5.0.0<sup>9,13</sup>.0<sup>10,12</sup>]trideca-2,4,6-trien (6) um, das nach Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether=9:1) als noch verunreinigtes farbloses Öl erhalten wird [ca. 10% (6) bezogen auf (5)]<sup>[5]</sup>. Der beschriebene Weg für die Umwandlung eines Säureazids in ein Azid hat sich in anderen Fällen schon bewährt<sup>[2,6]</sup>. Photolyse von (6) in Pentan (ca. 10<sup>-4</sup> M) bei -70 °C mit einer Hg-Niederdrucklampe gibt kristallines, dunkelviolettes Aza[14]annulen (1) (≥ 50%).

Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (1) (siehe Tabelle 1) sind strukturbeweisend. Dem Tieftempera-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (1)–(6).

(1):	Fp ca. 135 °C (Zers., aus Pentan); <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, -70 °C, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -1.28 (t, J = 14.1 Hz, 1 Hi), -1.12 und -0.58 (je ein t, J = 13.7 Hz, 2 Hi), 7.73 (d, d, J = 6.2, 8.0 Hz, 1 Ha = 1 H <sub>a</sub> ), 7.90–9.10 (m, 7 Ha), 9.60 (d, J = 4.4 Hz, 1 Ha = 1 H <sub>a</sub> ), 9.69 (d, J = 6.2 Hz, 1 Ha = 1 H <sub>a</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, 30 °C, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = -0.51 (pseudo-t, J ca. 13.0 Hz, 1 Hi), 2.0–6.4 (sehr breite unstrukturierte Absorption, die sich von der Basislinie kaum abhebt, 4H, 2 Hi + 2 Ha), 7.70–8.80 (m, ca. 6 Ha), 9.55 (d, J = 5.3 Hz, 2 Ha = 2 H <sub>a</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, 80 °C, [D <sub>6</sub> ]-DMSO) [7]: δ = -0.50 (m, 1 Hi), 4.00 (zwei sich überlappende br. m., 2 Hi + 2 Ha), 7.70–8.70 (m, ca. 6 Ha), 9.47 (d, J = 5.3 Hz, 2 Ha = 2 H <sub>a</sub> ); UV (Dioxan): λ <sub>max</sub> = 323 (ε = 76 700), 398 (7200), 420 (sh, 4760), 435 (sh, 3460), 499 (420), 512 (494), 544 (531), 561 (593), 580 (sh, 642), 599 (1685), 620 nm (1760)
(2):	farbloses Öl, <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, 35 °C, CCl <sub>4</sub> ): δ = 1.23 (t, J = 7 Hz, 3 H), 1.53 (pseudo-s, 1 H), 2.27 (m, 2 H), 2.58 (m, 2 H), 3.60 (m, 2 H), 4.09 (q, J = 7 Hz, 2 H), 5.90 (m, 6 H); UV (Cyclohexan): λ = 250 nm (sh, ε = 1700)
(3):	Fp = 222 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, 26 °C, [D <sub>5</sub> ]-Pyridin): δ = 1.82 (pseudo-s, 1 H), 2.50 (schmales m, 4 H), 3.56 (schmales m, 2 H), 5.80 (s, 2 H), 6.02 (AB-System 4 H); UV (Methanol): λ <sub>max</sub> = 253 nm (ε = 1600)
(4):	Fp = 91 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, 28 °C, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.64 (pseudo-s, 1 H), 2.52 (schmales m, 4 H), 3.62 (schmales m, 2 H), 5.80 (s, 2 H), 6.00 (AB-System, 4 H); UV (Dioxan): λ = 258 nm (sh, ε = 1900)
(5):	Fp = 196 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, 28 °C, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 2.10 (d, J = 3 Hz, 2 H), 2.53 (schmales m, 3 H), 3.62 (schmales m, 2 H), 4.77 (br. s, 2 H, NH <sub>2</sub> ), 4.93 (br. s, 1 H, NH), 5.80 (s, 2 H), 6.00 (AB-System, 4 H); UV (Dioxan): λ = 250 nm (sh, ε = 1700)
(6):	farbloses Öl, <sup>1</sup> H-NMR (90 MHz, 28 °C, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 2.06 (d, J = 3 Hz, 2 H), 2.53 (schmales m, 2 H), 2.92 (pseudo-s, 1 H), 3.60 (schmales m, 2 H), 5.80 (s, 2 H), 6.0 (AB-System, 4 H); IR (CCl <sub>4</sub> ): 2100 cm <sup>-1</sup>

tur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (-70 °C) entnehmen wir folgende Informationen: Die Differenz der Schwerpunkte der Resonanzsignale der drei inneren (Hi) und zehn äußeren (Ha) beläuft sich auf ca. 9.5. (1) ist ebenso wie [14]Annulen<sup>[8]</sup> eindeutig diatrop. Die beiden Dubletts zweier äußerer Protonen werden durch die zum Stickstoff α-ständigen, in ihrer chemischen Verschiebung nicht identischen Protonen (H<sub>a</sub>) verursacht. Die Kopplungskonstanten beweisen *cis*-Anordnung von H<sub>a</sub> und H<sub>β</sub>; somit besetzt der Stickstoff im Aza[14]annulen (1) wie im Aza[18]annulen<sup>[2]</sup> eine interne Position. Durch Doppelresonanzexperimente läßt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (1) ein H<sub>β</sub> lokalisieren. Seine beiden vicinalen Protonen sind *cis*-ständig.



Die charakteristischen temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beweisen eine paarweise Mischung von Protonenresonanzsignalen. Das degenerierte Gleichgewicht (1a) ⇌ (1b) beschreibt die konformative Beweglichkeit des aromatischen Aza[14]annulens (1). Dabei tauschen die folgenden Protonen paarweise ihre Plätze: äußere Protonen (Ha): H-2/H-14, H-3/H-13, H-6/H-10, H-7/H-9; innere (Hi) und äußere Protonen (Ha): H-4/H-12, H-5/H-11; nur das innere Proton H-8 bleibt unverändert. Besonders auffällig im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 80 °C sind das Dublett für die beiden H<sub>a</sub> und das durch Mittelung entstandene 4H-Signal um δ = 4.00.

Eingegangen am 19. Dezember 1979 [Z 400]

[\*] Prof. Dr. G. Schröder, Dr. H. Röttle  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

[1] G. Schröder, Pure Appl. Chem. 44, 925 (1975), zit. Lit.; G. Frank, G. Schröder, Chem. Ber. 108, 3736 (1975); W. Henne, G. Plinke, G. Schröder, ibid. 108, 3753 (1975); H. Röttle, G. Heil, G. Schröder, ibid. 111, 84 (1978); G. Schröder, G. Plinke, J. F. M. Oth, ibid. 111, 99 (1978).

[2] W. Gilb, G. Schröder, Angew. Chem. 91, 332 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 312 (1979).