

HÖHERGLIEDRIGE ANNULENYLIONEN UND BEMERKUNGEN ZUR FRAGE DER KONFIGURATIONS- UND KONFORMATIONEN- STABILITÄT BEI ANNULENEN

G. SCHRÖDER

Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe, GFR

ABSTRACT

The higher membered annulenyl ions which have been reported during the last few years can be divided into five groups. The annulenyl ions are evaluated by three criteria: (a) π -bond delocalization or scope of validity of Hückel's rule, (b) chemical properties and (c) configurational and/or conformational stabilities. Criterion (c) will be discussed in particular starting with carbo- and heterocyclic annulenes and then turning to the aza[13]-(XXIII), the aza[17]-annulenylanion(XXIV) and the [17]annulenylanion(X).

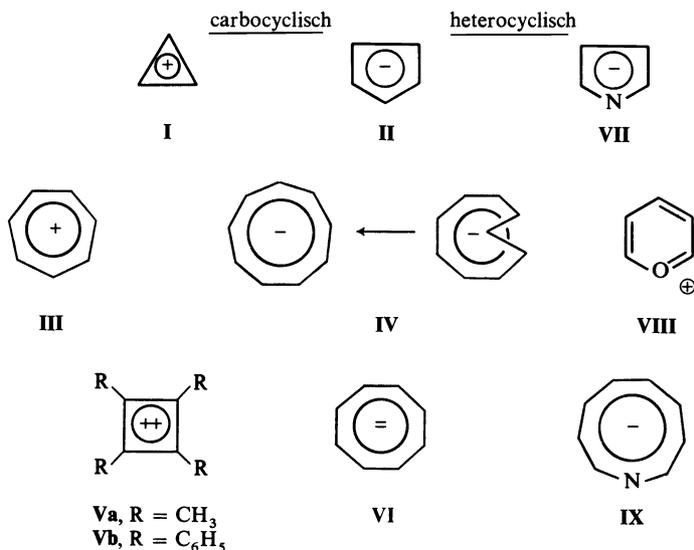
Der Begriff 'Annulene' wurde von Sondheimer¹ in die organische Chemie eingeführt. Er beschreibt im engeren Sinne die monocyclischen durchlaufend konjugierten Polyene, wobei die Ringgröße durch eine in eckigen Klammern dem Wort Annulen vorangesetzte Zahl wiedergegeben wird. Wir können auch sagen, Annulene sind monocyclische Kohlenwasserstoffe mit formal gesehen alternierenden Einfach- und Doppelbindungen. Zu den Annulenen im erweiterten Sinne zählen neben den monocyclischen Annulenen anellierte und überbrückte Annulene, Dehydroannulene, Annulenone, heterocyclische Annulene und Annulenylionen². Dem Annulenchemiker stellen sich insbesondere drei Fragen:

- (a) Gültigkeitsbereich der Hückel'schen $(4n + 2)\pi$ -Regel
- (b) Chemische Eigenschaften der Annulene
- (c) Konfigurations- und Konformationsstabilität von Annulenen.

Die Fragen (a) und (c) sind heute experimentell im Prinzip beantwortet. Eine breite Bearbeitung der Frage (b) läßt auf sich warten, da—abgesehen von Ausnahmen³—die zur Verfügung stehenden Synthesemethoden dies nicht zulassen.

Die erste Blütezeit der Annulenchemie geht zu Ende. Ob eine Renaissance kommt, bleibt abzuwarten und wenn, dann nur im Zusammenhang mit einem intensiven Studium der Frage (b). Die grundlegenden Arbeiten von Sondheimer geben die Antwort auf die Frage (a) für die carbo- und monocyclischen Annulene². Wir haben heute ebenfalls ein recht sicheres Gefühl für den Gültigkeitsbereich der Hückel-Regel bei den höhergliedrigen Vinylogen des Furans und Pyrrols. Hierauf komme ich später noch zurück.

Höhergliedrige Vinyloge des Pyridins mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen sind bis jetzt unbekannt geblieben. Hier dürfen wir aber in etwa ähnliche Verhältnisse wie bei den carbocyclischen Annulenen erwarten.



Figur 1. Annulenylionen niederer Ringgliederzahl (≤ 9).

Die in *Figur 1* zusammengestellten Annulenylionen mit *niederer* Ringgliederzahl (≤ 9) zeichnen sich alle dadurch aus, daß sie $(4n + 2)\pi$ -Elektronen aufweisen ($n = 0$ bis 2). Sie sind in carbo- und heterocyclische Systeme unterteilt. Es sind nur heterocyclische Ionen mit einem Heteroatom berücksichtigt worden. Ferner wurden anellierte Systeme (z.B. Benzoderivate) in die tabellarische Übersicht nicht mit aufgenommen.

Die Verbindungen I–III sowie VI–VIII sind fester Bestandteil jeder Grundvorlesung in organischer Chemie. Das Cyclononatetraenylanion IV⁴ und das isoelektronische Azoninylianion IX⁵ wurden kürzlich beschrieben. Sie sind ferner Gegenstand von Vorträgen auf dieser Tagung. Delokalisierte π -Bindungen zeigen ebenfalls—laut NMR-spektroskopischer Aussage—die beiden in stark saurem Medium beständigen tetrasubstituierten Cyclobutadienyldikationen Va und Vb⁶.

Beispiele für Ionen mit $4n$ π -Elektronen ($n = 1$ und 2) sind das Cyclopentadienylkation⁷ und das Cycloheptatrienylanion⁸. Beide Spezies zeichnen sich durch eine extreme Instabilität aus.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von *höhergliedrigen* Annulenylionen bekannt, die ich insbesondere unter Berücksichtigung der Fragen (a) und (c) betrachten möchte.

Ich unterteile die höhergliedrigen Annulenylionen in die folgenden fünf Gruppen:

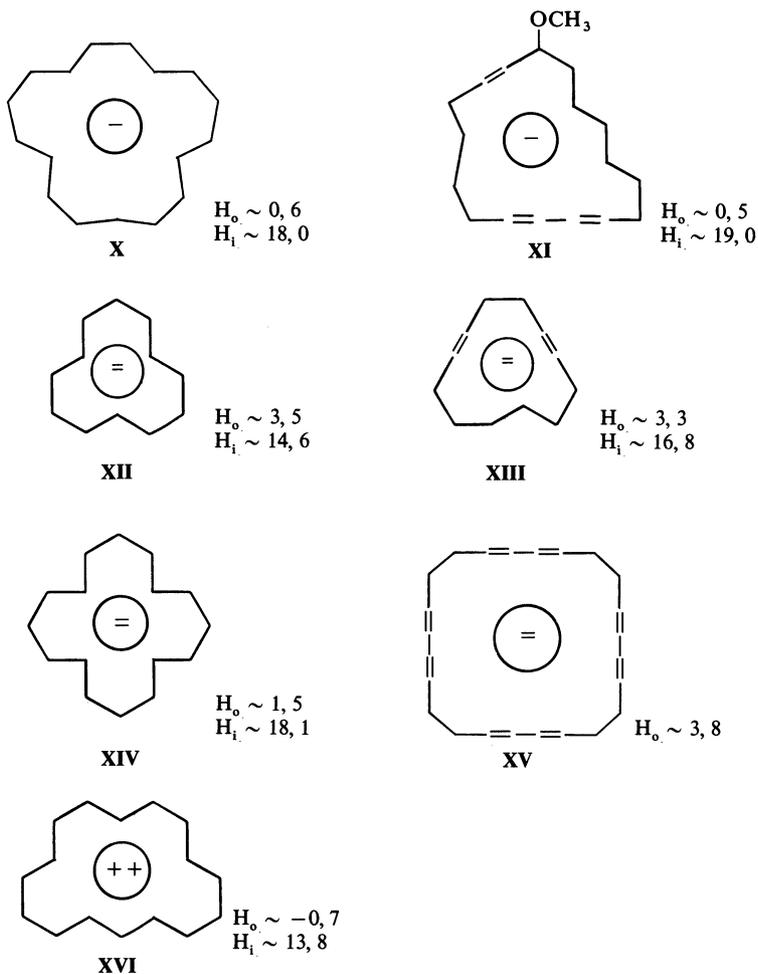
- (1) $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, carbo- und monocyclisch (*Figur 2*)
- (2) $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, carbocyclisch, überbrückt und/oder anelliert (*Figur 3*)
- (3) $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, hetero- und monocyclisch (*Figur 4*)

HÖHERGLIEDRIGE ANNULENYLIONEN

(4) $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, heterocyclisch, überbrückt und/oder anelliert (Figur 5)

(5) $4n\pi$ -Elektronen, carbocyclisch (Figur 6)

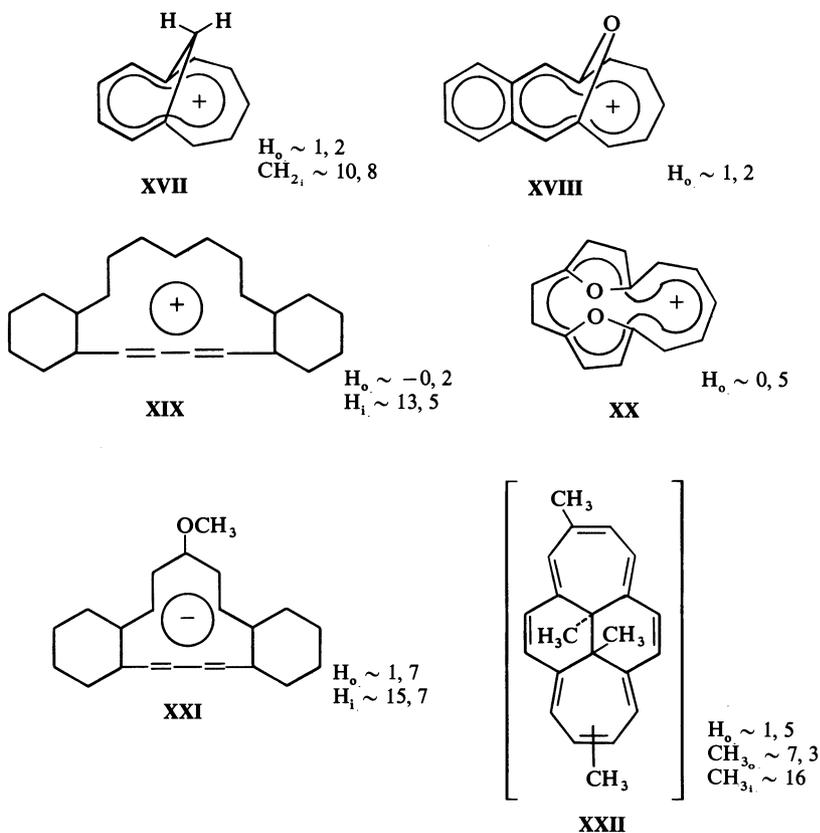
Die Konfiguration der höhergliedrigen Annulenylionen folgt aus der Synthese und/oder dem jeweiligen sehr charakteristischen NMR-Spektrum. Die $(4n + 2)\pi$ -Systeme sind alle diatrop. Durch den im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstrom werden z.B. die Absorptionen für innere Protonen (H_i : zum Ringinneren weisende bzw. nahe dem Ringzentrum liegende Protonen) nach 'hohem Feld', die für äußere Protonen (H_o : außerhalb des Ringes liegende Protonen) nach 'tiefem Feld' verschoben. Die Schwerpunkte der chemischen Verschiebungen (τ -Skala) für H_i und H_o der einzelnen Ionen sind jeweils vermerkt.



Figur 2. 1. Gruppe höhergliedriger Annulenylionen, $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, carbo- und mono-cyclische Systeme.

Wir kennen zwei Monoanionen, vier Dianionen und ein Dikation, d.h.: ein [17]Annulenylianion (X) (17-Ring, 18π -Elektronen)⁹, ein Methoxytrisdehydro[17]annulenylianion (XI) (17-Ring, 18π -Elektronen)¹⁰, ein [12]-Annulendiyldianion (XII) (12-Ring, 14π -Elektronen)¹¹, ein Bisdehydro[12]-annulendiyldianion (XIII) (12-Ring, 14π -Elektronen)¹², ein [16]Annulendiyldianion (XIV) (16-Ring, 18π -Elektronen)¹³, ein Octadehydro[24]-annulendiyldianion (XV) (24-Ring, 26π -Elektronen)¹⁴ und ein [16]Annulendiyldikation (XVI) (16-Ring, 14π -Elektronen)¹⁵.

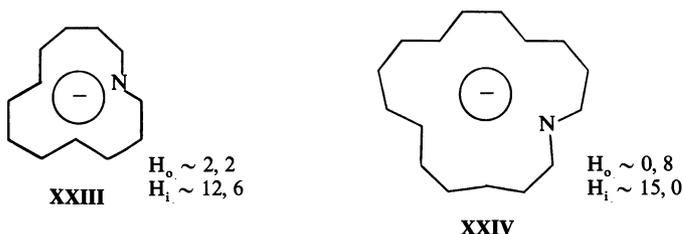
In dieser Gruppe fehlen Vertreter von Monokationen, d.h. die höheren Vinylogen des Tropyliumions sind bis heute unbekannt, nicht weil mangelnde Stabilität zu erwarten wäre, sondern weil brauchbare Methoden für ihre Darstellung noch nicht gefunden wurden. Vogel beschrieb ein 1.7-Methano-[11]annulenylikation (XVII) (11-Ring, 10π -Elektronen)¹⁶, Ogawa ein 9,10-Benzo-1,7-oxido[11]annulenylikation (XVIII) (11-Ring, 10π -Elektronen)¹⁷ sowie ein 1,13:7,10-Dioxo[15]annulenylikation (XX) (15-Ring, 14π -Elektronen)¹⁸, Sondheimer publizierte ein 5,6:14,15-Bis(tetramethylen)-1,3-bisdehydro[15]annulenylikation (XIX) (15-Ring, 14π -Elektronen)¹⁹ und



Figur 3. 2. Gruppe höhergliederiger Annulenylianionen, $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, carbocyclisch, überbrückt und/oder anelliert.

HÖHERGLIEDRIGE ANNULENYLIONEN

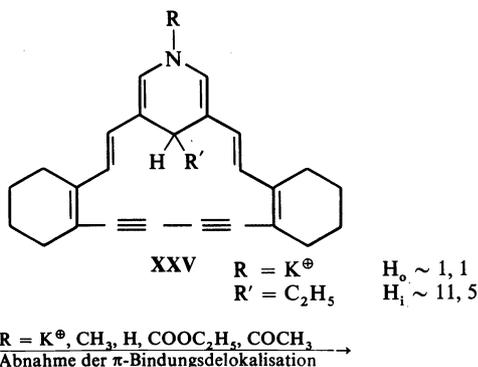
ein 1-Methoxy-4,5:10,11-bis(tetramethylen)-6,8-bisdehydro[13]annulenylianion (XXI) (13-Ring, 14π -Elektronen)²⁰ und Boekelheide berichtete über Synthese und Eigenschaften eines überbrückten Tetramethyl[16]annulenyldianions (XXII) (16-Ring, 18π -Elektronen)²¹. Durch die chemischen Verschiebungen von H_o und H_i werden die Ionen der 2. Gruppe ebenso wie die der 1. Gruppe als diatrop charakterisiert.



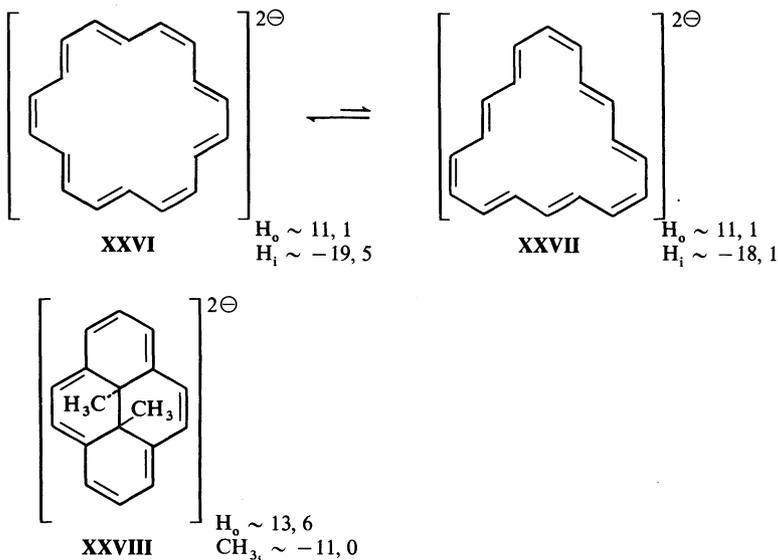
Figur 4. 3. Gruppe höhergliedriger Annulenylianionen, $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, hetero- und monocyclisch.

Von den höheren Vinylogen des Pyrrolanions (VII) kennt man das Aza[13]-(XXIII) (13-Ring, 14π -Elektronen)²² und Aza[17]annulenylianion (XXIV) (17-Ring, 18π -Elektronen)²². Beide Spezies sind diatrop.

Sondheimer²³ synthetisierte eine Reihe von zweifach anellierten methylenüberbrückten Bisdehydro-aza[17]annulenen. Das Kaliumsalz XXV des Anions ist eindeutig diatrop. Die π -Bindungsdelokalisation wird durch den am Stickstoff stehenden Substituenten R in dem zu erwartenden Maße deutlich beeinflußt, d.h. sie nimmt mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten R ab. Ein völlig analoges Verhalten zeigen die am Stickstoff substituierten Aza[9]-⁵, Aza[13]-^{22, 24} und Aza[17]annulene^{22, 25}.



Figur 5. 4. Gruppe höhergliedriger Annulenylianionen, $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, heterocyclisch, überbrücke und/oder anelliert.



Figur 6. 5. Gruppe höhergliedriger Annulenylionen, $4n\pi$ -Elektronen, carbocyclisch.

Bei der Zweielektronenreduktion mit metallischem Kalium entsteht aus [18]Annulen ein leicht ineinander überführbares Gemisch von zwei konformerem [18]Annulendiyldianionen (XXVI, XXVII) (18-Ring, 20π -Elektronen)²⁶ und aus trans-9,10-Dimethyldihydropyren das trans-9,10-Dimethyldihydropyrendiyldianion (XXVIII) (14-Ring, 16π -Elektronen)²⁷. Sowohl in XXVI \rightleftharpoons XXVII als auch in XXVIII zeigen die chemischen Verschiebungen von H_0 und H_1 gegenüber ihren Vorläufern mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen den genau entgegengesetzten Trend. Hier begegnen uns stark paratrophe Spezies.

Die eingangs gestellten Fragen:

- (a) Gültigkeitsbereich der Hückel' schen Regel
- (b) Chemische Eigenschaften
- (c) Konfigurations- und Konformationsstabilität

können für die höhergliedrigeren Annulenylionen wie folgt beantwortet werden.

Zu(a): Die Ionen X–XXV der Gruppen 1–4 fallen alle in den Gültigkeitsbereich der Hückel' schen $(4n + 2)\pi$ -Regel. Sie zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte π -Bindungsdelokalisation, die zu einem im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstrom Anlaß gibt, der sich in der Absorptionslage von H_0 und H_1 im ^1H NMR-Spektrum widerspiegelt.

Zu(b): Einem eingehenden Studium der chemischen Eigenschaften sind sehr enge Grenzen gesetzt, da—abgesehen von Ausnahmen—die uns heute zur Verfügung stehenden Synthesewege die Annulenylionen (Gleiches gilt für die carbocyclischen Annulene und die Heteroannulene) in der Regel nur

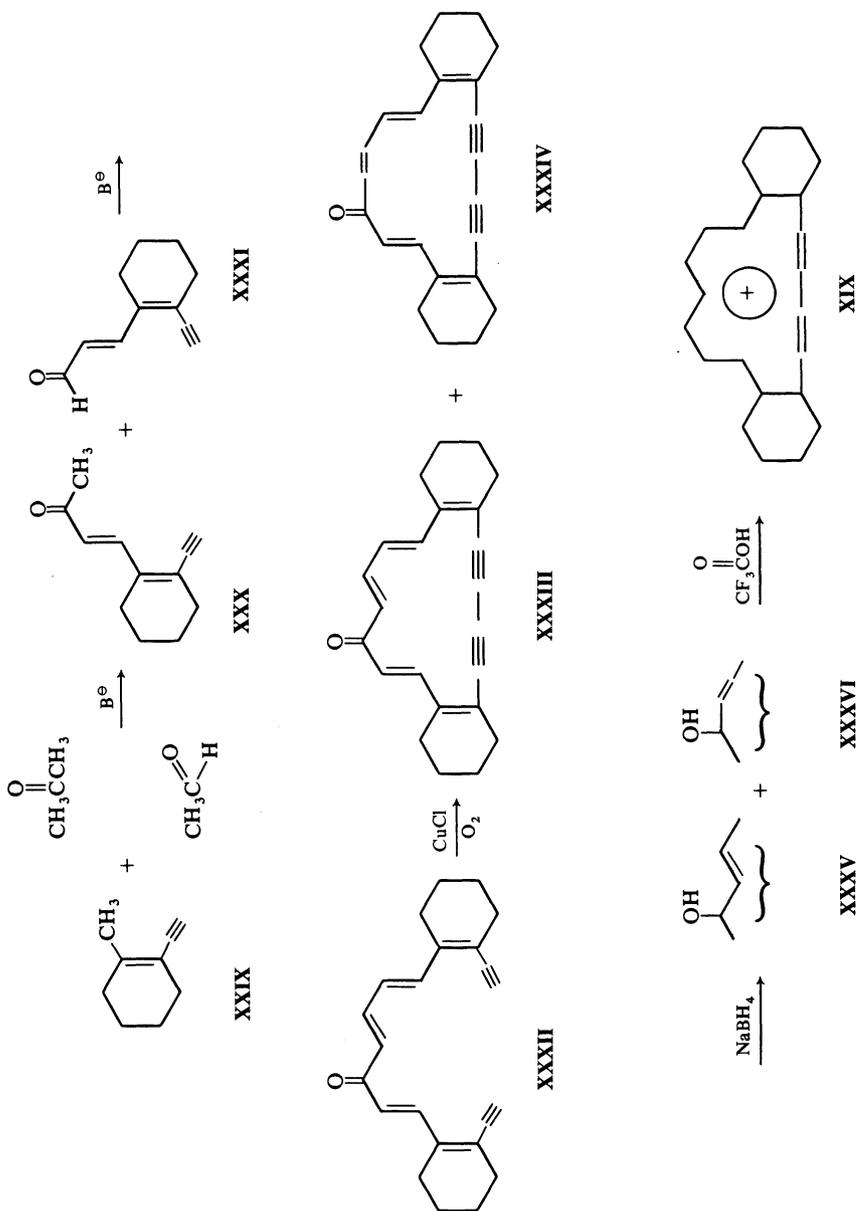
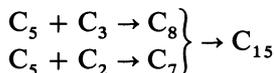


Figure 7. Syntheschema von XIX.

im Milligrammaßstab zugänglich machen. Diese Aussage sei am Beispiel der Darstellung von XIX¹⁹ näher erläutert (Figur 7). XIX enthält einen 15-gliedrigen Ring. Die an seinem Aufbau beteiligten C-Atome wurden von Sondheimer¹⁹ nach dem folgenden Schema aus kleineren Einheiten zusammengefügt:



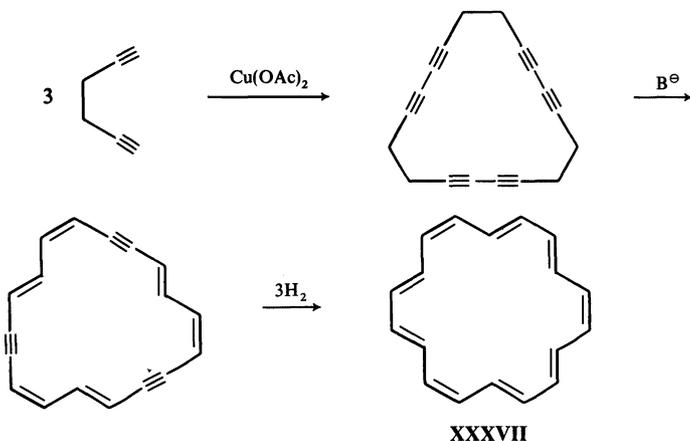
Aus der C₅-Einheit XXIX erhält man mit Aceton bzw. Acetaldehyd im Sinne einer Aldolkondensation die C₈- bzw. C₇-Bruchstücke XXX und XXXI, die dann durch erneute Aldolkondensation eine 15-gliedrige Kette XXXII mit α- und ω-ständigen Acetylengruppen bilden. Eine intramolekulare oxidative Kupplung bringt die beiden isomeren Bisdehydro[15]annulene XXXIII und XXXIV hervor (Gesamtausbeute bezg. auf XXIX ~ 7 Prozent), die durch Reduktion mit NaBH₄ die instabilen Alkohole XXXV und XXXVI liefern. Aus XXXV und XXXVI entsteht mit Trifluoressigsäure das gleiche Kation XIX. Offensichtlich durchläuft das durch Wasserabspaltung aus XXXVI primär anfallende Kation mit einer cis-Doppelbindung wenigstens eine cis/trans-Isomerisierung.

Die Synthesen der Annulenylianionen X, XXIII und XXIV werden weiter unten besprochen werden.

Zu(c): Im Falle des Aza[13]-(XXIII), Aza[17]annulenylianions (XXIV) und des [17]Annulenylianions (X) gibt es deutliche Hinweise darauf, daß diese (4n + 2)π-Systeme keine ausgeprägte Konfigurations- und/oder Konformationsstabilität zeigen. Erlauben Sie mir, daß ich zu dieser Frage etwas weiter aushole und dieses Problem zuerst an höhergliedrigen carbocyclischen und heterocyclischen Annulenen diskutiere.

CARBOCYCLISCHE ANNULENE

Zwei Methoden sind im Wesentlichen benützt worden, um carbo- und monocyclische Annulene darzustellen. An erster Stelle steht die von Sond-

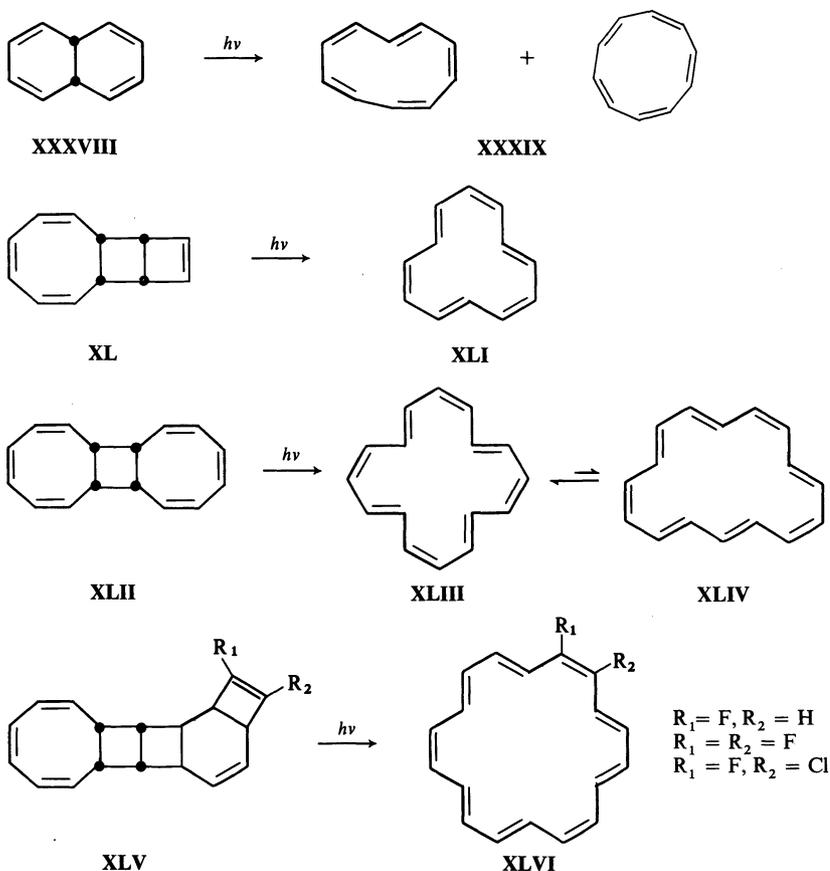


Figur 8. Sondheimer Synthese des [18]Annulens(XXXVII).

heimer entwickelte Methode. Sie basiert auf der oxidativen Kupplung eines entsprechenden α,ω -Diacetyls zu einem makrocyclischen Polyacetylen. Dies sei am Beispiel der Sondheimer Synthese des [18]Annulens (XXXVII)^{2, 28} illustriert (Figur 8). Oxidative Kupplung von drei Molekülen 1.5-Hexadiin mit Cu(II) acetat in Pyridin führt u.a. in 6 Prozent Ausbeute zu einem achtzehngliedrigen Ring mit 6 Dreifachbindungen. Damit isomer ist das durch Basenkatalyse erhältliche Trisdehydro[18]annulen, das durch partielle katalytische Hydrierung der Dreifachbindungen zu Doppelbindungen XXXVII ergibt.

Zu den höhergliedrigen, reinen kristallinen Annulenen, die nach dieser Methode zugänglich geworden sind, gehören das [14]-, [16]-, [18]-, [22]- und [24]Annulen^{2b}.

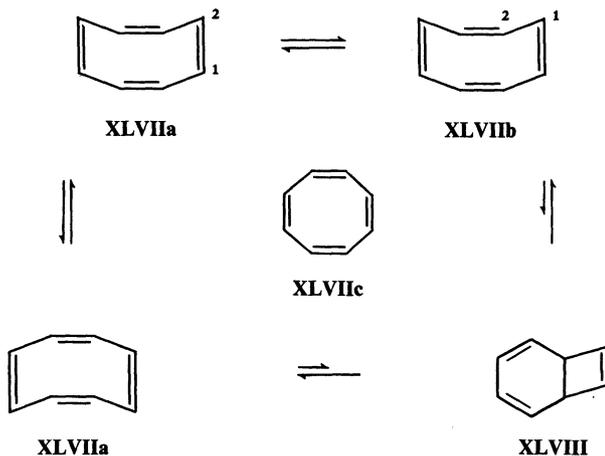
Ein zweiter Syntheseweg (Figur 9), entwickelt und besprochen von Masamune, van Tamelen, Anastassiou und von uns wendet die photolytische Ringöffnung eines polycyclischen Valenzisomers eines Annulens an.



Figur 9. Der $h\nu$ -Weg zu Annulenen.

[10]-(XXXIX)²⁹, [12]-(XLI)³⁰, [16]-(XLIII) \rightleftharpoons (XLIV)³¹, [18]Annulene (XLVI)³² wurden durch Photolyse der entsprechenden polycyclischen Valenzisomeren XXXVIII, XL, XLII und XLV erhalten.

An dieser Stelle möchte ich die Aufmerksamkeit auf folgenden Punkt richten: Völlig verschiedene synthetische Methoden führen zu Annulenen mit identischen Konfigurationen (s.z.B. die Synthese der [18]Annulene XXXVII und XLVI). Bei flüchtiger Betrachtung ist dies ziemlich überraschend, da wir uns für höhergliedrige Annulene von Molekülmodellen her viele 'brauchbare' Konfigurationen vorstellen können, die sich in der Zahl und/oder der Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen unterscheiden. Es gibt Hinweise darauf, daß selbst bei sehr tiefen Temperaturen das thermodynamisch stabilste Annulene gebildet wird³³. In anderen Worten: Annulene zeigen eine thermisch leicht auszulösende Isomerisierung verschiedener Konfigurationen untereinander. Neben dieser Dynamik, die wir direkt beim [14]^{2,34}- und [16]Annulene³¹ über ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen jeweils zwei Konfigurationsisomeren beobachten können und die wir als *nicht-entartete* Umlagerung beschreiben, steht eine Dynamik, an der nur *entartete* Umlagerungen beteiligt sind. Um diese Aussage etwas näher zu erläutern, möchte ich an die Dynamik des Cyclooctatetraens (COT) (XLVII) erinnern (Figur 10).



Figur 10. Die drei thermisch induzierten Isomerisierungen des Cyclooctatetraens (XLVII).

Dieses Molekül zeigt drei verschiedene thermisch ausgelöste Isomerisierungen.

(1) Die Ringinversion $\text{XLVIIa} \rightleftharpoons \text{XLVIIa}$ ist ein entarteter Prozess.

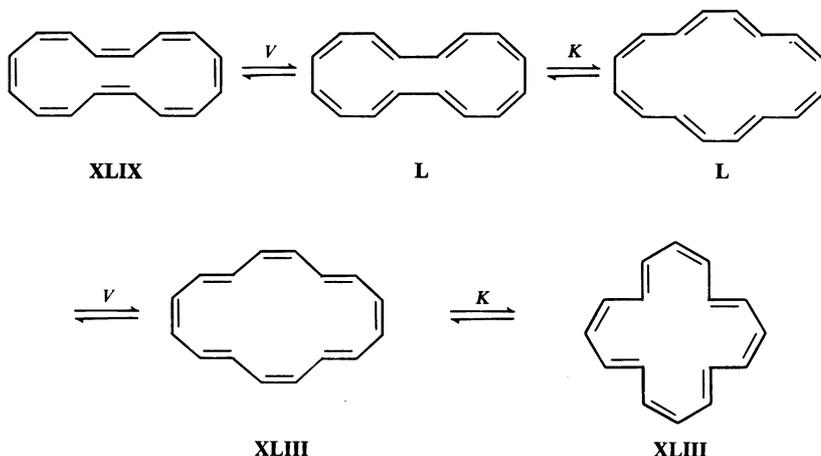
(2) Die entartete Reaktion $\text{XLVIIa} \rightleftharpoons \text{XLVIIb}$ besteht aus einer reversiblen Verschiebung von vier Doppelbindungen. Wir erkennen einen Unterschied zwischen XLVIIa und XLVIIb nur dann, wenn wir die C-Atome numerieren. Nach Anet³⁵, der die beiden entarteten Prozesse als erster beschrieb und über entsprechend substituierte Cyclooctatetraene NMR-spektroskopisch

untersuchte, läuft die Verschiebung der vier π -Bindungen in einer planaren oder nahezu planaren Konformation ab.

(3) Das nicht-entartete und sich relativ schnell einstellende Gleichgewicht zwischen **XLVII** und dem bicyclischen Valenzisomeren **XLVIII** wurde insbesondere von Huisgen untersucht³⁶.

Andere höhergliedrige Annulene—gleichgültig ob *Nicht-Hückel*—($4n\pi$ -Elektronen) oder *Hückel-Annulene* [$(4n + 2)\pi$ -Elektronen] scheinen die gleichen Phänomene zu zeigen, d.h. konformative Beweglichkeit, π -Bindungsverschiebung und elektrocyclische Reaktionen. Diese Phänomene wurden zumindest teilweise beim [10]-**(XXXIX)**²⁹, [12]-**(XLI)**³⁰, [14]-^{2,37}, [16]-**(XLIII)** \rightleftharpoons **(XLIV)**³¹ und [18]Annulen **(XXXVII)**^{28,38,39} und **(XLVI)**^{32,40} diskutiert und wenn möglich experimentell erhärtet.

Wie aber erklären wir nun die nicht-entartete Umlagerung zwischen verschiedenen Konfigurationen bei Annulenen? Hierzu genügen gemäß unseren Vorstellungen cyclische π -Bindungsverschiebungen und konformative Beweglichkeit, wobei erstere sowohl in planaren als auch nicht planaren Konformationen ablaufen können. Der Vorgang der Doppelbindungsverschiebung führt stets dazu, daß aus den mehr oder weniger cisoiden Einfachbindungen *cis*-Doppelbindungen und—sofern vorhanden—aus transoiden Einfachbindungen *trans*-Doppelbindungen werden. Möglicherweise durchläuft ein Annulen bestimmter Konfiguration z.B. **XLIII** mehrere, relativ energiereiche Zwischenstufen unbekannter Geometrie ehe es sich als Konfigurationsisomer z.B. **XLIV** zu erkennen gibt. Die Aussage, daß durch π -Bindungsverschiebung und konformative Beweglichkeit Konfigurationsisomerisierungen bei höhergliedrigen Annulenen erklärt werden können, sei an einem Beispiel verdeutlicht (*Figur 11*).

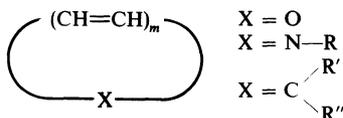


Figur 11. Erklärungsversuch für die Isomerisierung des hypothetischen all-*cis*[16]Annulens-**(XLIX)** zu **XLIII**.

Das hypothetische all-cis-[16]Annulen (**XLIX**) läßt sich auf dem Papier über eine Folge von π -Bindungsverschiebungen (*V*) und konformativer Beweglichkeit (*K*) in ein [16]Annulen **XLIII** mit alternierenden *cis-trans*-Doppelbindungen überführen. Dazwischen liegt **L** als Zwischenstufe.

HETEROANNULENE

Eine markante Eigenschaft aller höhergliedrigen carbocyclischen Annulene ist die leicht eintretende thermisch ausgelöste gegenseitige Umwandlung verschiedener Konfigurationen. Nach unseren Vorstellungen werden diese gegenseitigen Umwandlungen über eine Folge von π -Bindungsverschiebungen in planaren oder nicht-planaren Konformationen und durch Konformationsprozesse erklärt. Unterbrechen oder stören wir die cyclische π -Bindungsverschiebung durch Einbau einer Methylengruppe oder eines Heteroatoms in eine zwei Doppelbindungen eines Annulens verbindende Einfachbindung, so sollten die gegenseitigen Umwandlungen unterdrückt oder erschwert werden (*Figur 12*).

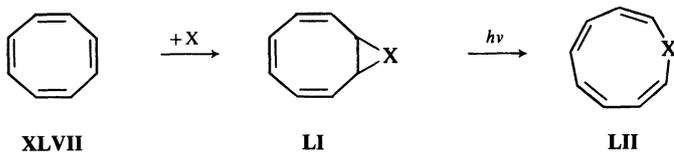


Figur 12. Einbau von X in ein carbocyclisches Annulen.

Entspricht m : 4, 6 oder 8 und X Sauerstoff oder der N—R-Gruppe, so begegnen uns Oxa- und Aza-[9]⁻⁴¹, -[13]⁻⁴² und -[17]annulene⁴³, die mit dem [10]-, [14]- und [18]Annulen isoelektronisch sind. Zwei Fragen sind von Interesse:

- (i) Können Konfigurationsisomere isoliert werden?
- (ii) Welche π -Elektronenstruktur haben sie?

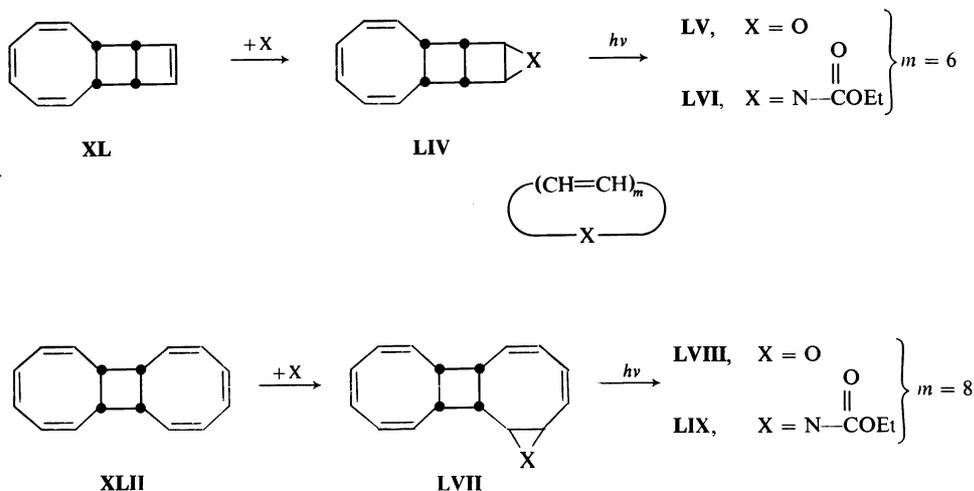
Die Synthese der Hetero[9]-, -[13]- und -[17]annulene ist recht einfach. Wir benutzen dazu den photolytischen Weg (*Figur 13*).



Figur 13. Synthese von Hetero[9]annulenen(**LII**).

Epoxidierung von und Nitrenaddition an COT (**XLVII**) führt zu substituierten Oxirane **LI** ($\text{X} = \text{O}$) bzw. Aziridine **LI** ($\text{X} = \text{N}-\text{R}$), die durch Photolyse in die valenzisomeren Hetero[9]annulene **LII** übergehen⁴¹.

Da Konfigurationsisomere der all-*cis* Hetero[9]annulene **LII** so gut wie unbekannt sind, kann die Frage (i) nicht beantwortet werden. Zur Frage (ii) kann gesagt werden, daß das Azonin **LII** ($X = N-H$) und das Azoninylianion **LII** ($X = N^-$) diatrop sind und somit π -Bindungsdelokalisation zeigen^{41b}. Epoxidierung von und Nitrenaddition an $C_{12}H_{12}$ (**XL**) bzw. $C_{16}H_{16}$ (**XLII**) bringt eine Reihe von Cycloadditionsprodukten hervor, vorzugsweise solche mit den gezeigten Strukturen **LIV** und **LVII** (*Figur 14*).



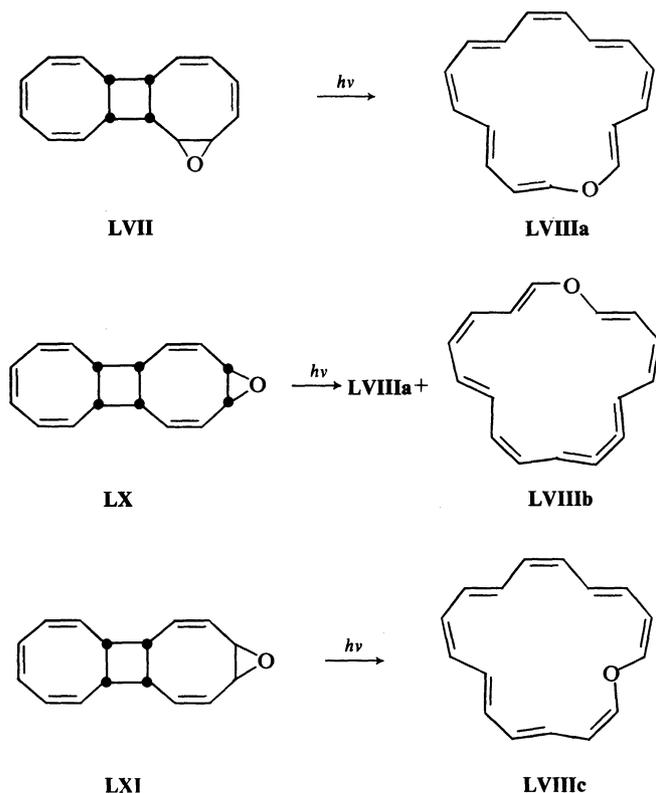
Figur 14. Synthese von Oxa- und Aza[13]- und [17]annulenen (**LV**, **LVI**, **LVIII**, **LIX**).

Bei der Photolyse der verschiedenen Monoadditionsprodukte bei $-100^\circ C$ entstehen jeweils zwei isomere Oxa- und Aza[13]annulene **LV**^{42a} bzw. **LVI**^{42b} und drei isomere Oxa- und wenigstens zwei isomere Aza[17]annulene **LXIII**^{43a} bzw. **LIX**^{43b}. Jedes Oxa- und Aza[13]- und -[17]Annulene hat seine eigene Geschichte. Die bemerkenswerten Aussagen sind jedoch praktisch immer die gleichen. Die Fragen (i) und (ii) werden wie folgt beantwortet: Konfigurationsisomere können isoliert werden. Thermisch ausgelöste wechselseitige Umlagerungen werden bis wenigstens $50^\circ C$ nicht beobachtet. Diese Heteroannulene sind nicht nur konfigurationsstabil sondern auch—was aus ihren nahezu temperaturunabhängigen 1H -NMR-Spektren hervorgeht—konformationsstabil.

Aus 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **LV**, **LVI**, **LVIII** und **LIX** entnehmen wir keine überzeugenden Hinweise auf eine bemerkenswerte π -Bindungsdelokalisation.

Lassen Sie mich nun etwas ausführlicher Darstellung und einige Eigenschaften der Oxa[17]Annulene **LVIII**^{43a} diskutieren (*Figur 15*). Was hier gesagt wird, gilt im Wesentlichen auch für die Oxa[13]-, Aza[13]- und Aza[17]annulene **LV**, **LVI** und **LIX**.

Oxa[17]annulene **LVIIIa** entsteht in ca. 30 Prozent Ausbeute bei der



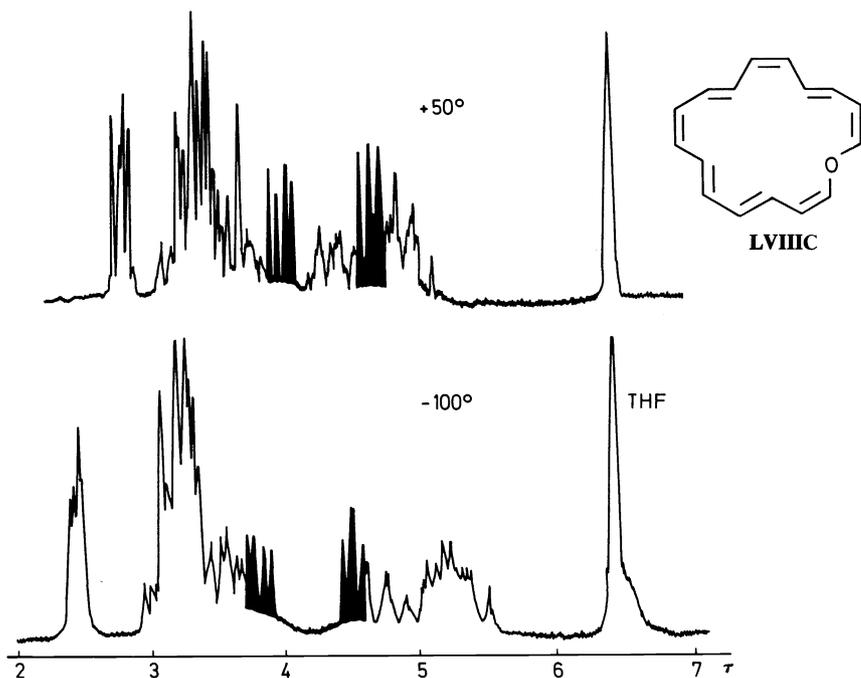
Figur 15. Synthese von drei Oxa[17]annulenen (LVIIIa-c).

Photolyse des unsymmetrischen Epoxides LVII ($X = O$). Aus LX erhalten wir in ungefähr gleichen Anteilen zu je 10 Prozent ein säulenchromatographisch untrennbares Gemisch von LVIIIa und LVIIIb, aus LXI nahezu einheitliches LVIIIc in ca. 40 Prozent. Die Konfigurationen von a, b und c sind hypothetisch. Sie werden durch die ^1H -NMR-Spektroskopie und Modellbetrachtungen gestützt. Ferner erklären sie die thermische Stabilität dieser Moleküle in Lösung (keine Veränderungen bis ca. 80°C).

Im Folgenden möchte ich mich auf die Konfiguration LVIIIc beschränken.

Figur 16 zeigt die leicht temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von LVIIIc. Im Spektrum bei -100°C erkennen wir drei Absorptionsbereiche: der erste um τ 2.5, der zweite um τ 3.3 und der dritte zwischen τ 4.5 bis 5.5 (relative Intensitäten 2:9:5). Protonenresonanzsignale, die beim Abkühlen der Probe von 35°C auf -100°C nach 'tieferem Feld' verschoben werden, entsprechen äußeren, die nach 'höherem Feld' wandern, inneren Protonen. Diese Aussage beruht auf der Annahme, daß in LVIIIc im Magnetfeld ein schwacher diamagnetischer Ringstrom induziert wird, das Molekül ist wenig diatrop. Absorptionen, die 12 Protonen entsprechen, bewegen sich

HÖHERGLIEDRIGE ANNULENYLIONEN



Figur 16. ¹H-NMR-Spektren von LVIIIc bei 35°C und -100°C in THF und bei 100 MHz.

nach 'tieferem Feld', Signale von 4 Protonen nach 'höherem Feld'. LVIIIc hat somit 12 äußere und 4 innere Protonen. Die Zahl der inneren Protonen gibt die Zahl der trans-Doppelbindungen an, so lautet eine weitere plausible Annahme.

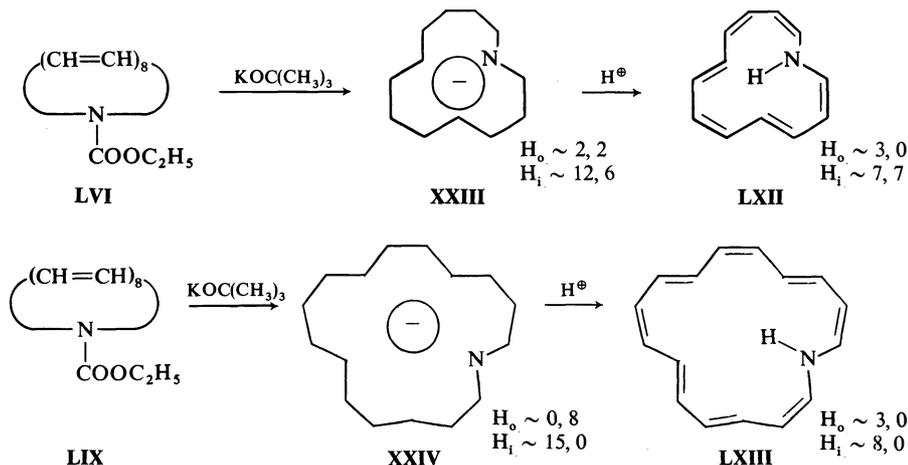
Das Signal bei τ 2.5 entspricht den beiden α -Wasserstoffen (α und β in Bezug auf Sauerstoff). Da die Kopplungskonstanten 6 und 7 Hz betragen, müssen die zum Sauerstoff unmittelbar benachbarten unsymmetrisch angeordneten Doppelbindungen *cis* konfiguriert sein. Die beiden β -Protonen (markierter Teil des Spektrums) erscheinen um τ 3.8 und τ 4.5 als zwei doppelte Dubletts, eines vereinfacht sich durch Überlappung zu einem Triplett. Doppelresonanzexperimente sichern die Anordnung der beiden γ -Protonen; eines steht *transoid* ($J = 12$ Hz), das andere *cisoid* ($J = 7$ Hz) zum jeweiligen β -Proton. Ausgehend vom Sauerstoff können wir die Geometrie des Moleküls bis zu den γ - ja sogar δ -Protonen ableiten. Je zwei weitere *cis*- und *trans*-Doppelbindungen sind noch unterzubringen, die sich laut Modellbetrachtungen zwanglos nur zu LVIIIc zusammenfügen lassen. Nebenbei vermag LVIIIc ohne weiteres auch die thermische Stabilität der Verbindung (keine Veränderung in Lösung bis 80°C) zu erklären. Es ist vernünftig zu argumentieren, daß thermische Instabilität bei einem Annulene auf leicht ablaufende electrocyclic Reaktionen in einem Hexatrienssegment mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung zurückgeht. LVIIIc hat

zwei solche Hexatriensegmente. Modelle lehren, daß die beiden entsprechenden bicyclischen Valenzisomeren gespannter sind als der Monocyclus. Das erklärt die thermische Stabilität von **LVIIIc**.

Die Schwerpunkte der Signale von H_i und H_o der Oxa- und Aza-annulene **LV**, **LVI**, **LVII** und **LIX** sind maximal um 2 bis 3 p.p.m. voneinander getrennt. Das geht sicherlich in erster Linie darauf zurück, daß der Sauerstoff und die *N*-Äthoxycarbonylgruppe für das monocyclische π -System schlechte Elektronenpaardonatoren abgeben. Kein Zweifel, die *N*-H-, die *N*-CH₃-Gruppe, das Stickstoffanion und das Carbanion sind elektronenreicher, die entsprechenden Spezies sollten also bessere π -Bindungsdelokalisation zeigen.

EIN AZA[13]- UND EIN AZA[17]ANNULENYLANION SOWIE EIN [17]ANNULENYLANION

Die Strukturen der je zwei isomeren Aza[13]-(**LVI**)^{42b} und Aza[17]-annulene (**LIX**)^{43b} konnten bis jetzt nicht eindeutig hergeleitet werden. Zwar können plausible Vorschläge gemacht werden, doch darauf soll in einem anderen Rahmen eingegangen werden⁴⁴. Bei allen Isomeren muß die Estergruppe aus sterischen Gründen nach außen weisen, der Stickstoff hält somit am Ringperimeter eine externe⁴⁵ (und keine interne) Position besetzt.



Figur 17. Darstellung von Aza-annulenyliumionen (**XXIII**, **XXIV**) und Aza-annulenen (**LXII**, **LXIII**).

Bei der Behandlung der einzelnen Aza-annulene mit Kalium-*t*-butanolat erhalten wir immer—unabhängig vom eingesetzten Isomer—ein- und dasselbe Aza[13]-(**XXIII**)²² bzw. Aza[17]annulenyliumion (**XXIV**)²² (Figur 17). Die Konfigurationen **XXIII** und **XXIV** werden durch eine detaillierte ¹H-NMR-Analyse, besonders anhand der Zahl der inneren und äußeren Protonen, der Natur der α - und β -Protonen, der Kopplungskonstanten

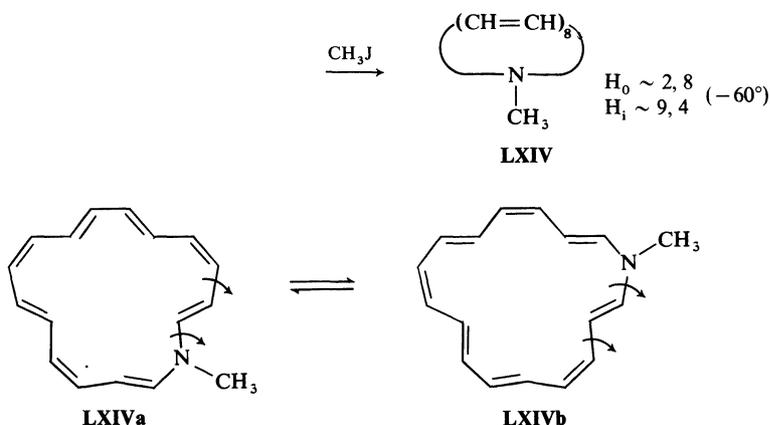
und von Doppelresonanzexperimenten bewiesen oder aber sehr wahrscheinlich gemacht⁴⁶.

Auf drei Punkte möchte ich hinweisen:

(1) In **XXIII** und **XXIV** hält der Stickstoff im Gegensatz zu **LVI** und **LIX** eine interne Position besetzt. Gemeinsam mit dem Befund, daß aus jeweils zwei isomeren Forstufen nur ein Azaannulenylianion **XXIII** bzw. **XXIV** entsteht, folgern wir eine Strukturabilität für höhergliedrige Azaannulenylianionen. **XXIII** und **XXIV** sind gegenüber jeder anderen denkbaren Konfiguration thermodynamisch am stabilsten⁴⁷.

(2) Das nicht-bindende Elektronenpaar am Stickstoff weist sowohl in **XXIII** als auch **XXIV** zum Ringinneren. Wir entnehmen daraus, daß der Raumbedarf eines einsamen Elektronenpaares am sp^2 -N-Atom geringer ist als der eines H-atoms am sp^2 -C-Atom.

(3) Die Differenz der Schwerpunkte der Resonanzsignale von inneren (H_i) und äußeren (H_o) Protonen beträgt bei **XXIII** ca. 10 p.p.m. und bei **XXIV** ca. 14 p.p.m. Diese Werte reflektieren einen bemerkenswerten im Magnetfeld induzierten Ringstrom bei beiden Spezies. Bei der Protonierung von **XXIII** und **XXIV** mit Äther/Essigsäure entsteht je ein kristalline sehr sauerstoffempfindliches Aza[13]-(**LXII**)^{42b} bzw. Aza[17]annulen (**LXIII**)^{43b}, deren Konfigurationen durch die ¹H-NMR-Daten und das folgende Experiment belegt werden: Schüttelt man im NMR-Rohr eine Lösung von **LXII** bzw. **LXIII** in CS_2 mit D_2O , so vermindern sich die Intensitäten von H_i bei 'hohem Feld' jeweils um ca. 1 H. Der Stickstoff in **XXIII** und **XXIV** wird vom Ringinneren her protoniert. Über die konformative Beweglichkeit von H—N-Aza[17]annulenen soll an anderer Stelle berichtet werden⁴⁴. Ein anderes Verhalten muß der Stickstoff in **XXIII** und **XXIV** bei der Methylierung mit Methyljodid zeigen^{43b}. Eine Methylierung vom Ringinneren ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. *Figur 19*) des gereinigten Reaktionsproduktes **LXIV** zeigt bei 26°C drei Absorptionen für Methylprotonen τ 6.22 (als Flanke), 6.24 und 6.30, deren relative Intensitäten von den jeweiligen Bedingungen der Um-



Figur 18. N-Methyl-aza[17]annulene (**LXIV**).

setzung des Anions **XXIV** mit CH_3J abhängig zu sein scheinen. Die Lage der CH_3 -Signale⁴⁸ ist nur mit einer nach außen weisenden CH_3 -Gruppe vereinbar, der Stickstoff besetzt in **LXIV** eine externe Position (*Figur 18*).

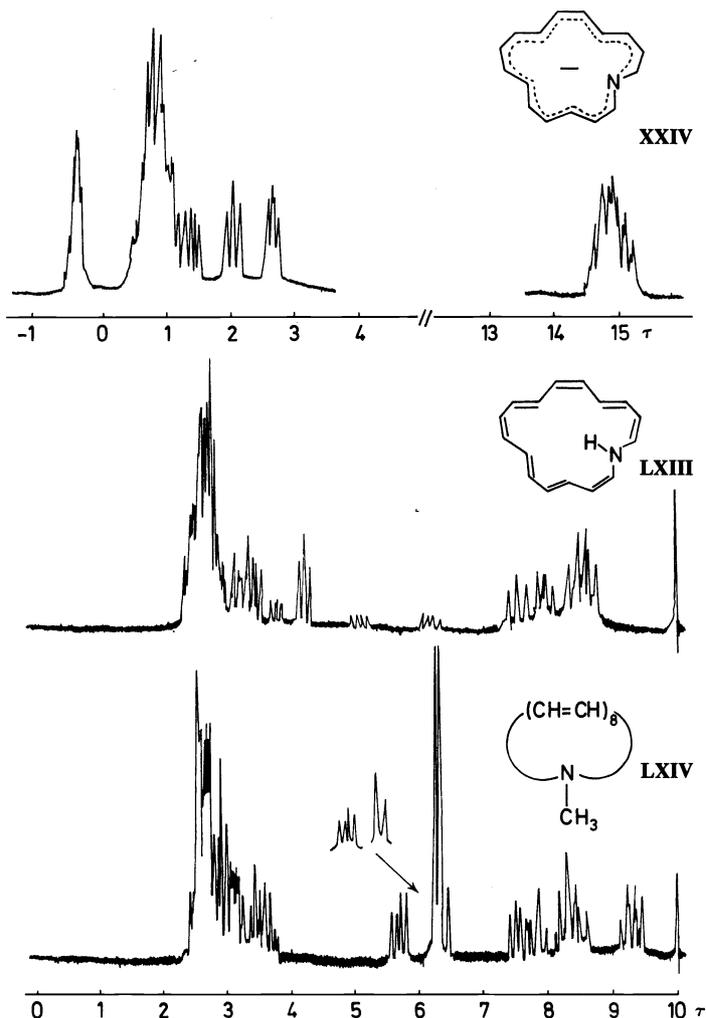
Aus dem Verhältnis von 11 äußeren (H_o) und 5 inneren Protonen (H_i) im Tieftemperaturspektrum von **LXIV** schließen wir auf den gleichen Perimeter (d.h. gleiche geometrische Anordnung der Atome im 16-gliedrigen Ring) wie in **XXIV**. Im ^1H -NMR-Spektrum bei 26° (*Figur 19*) sind zwei Signale um τ 5.7 und 6.4 bemerkenswert. Sie sind temperaturabhängig. Beim Abkühlen wandern sie nach anfänglicher Verbreiterung zu gleichen Teilen in den Absorptionsbereich der äußeren und inneren Protonen. Diese Temperaturabhängigkeit kann nur mit einer Rotation einer dem Stickstoff benachbarten *trans*-Doppelbindung erklärt werden. Die zugehörigen Kopplungskonstanten sind ablesbar. Sie betragen für das Dublett 14 Hz (nur in CS_2 klar erkennbar) und für das Dublett eines Dubletts 14 und 9 Hz. Aus dem d mit $J = 14$ Hz folgt die Nachbarschaft zum Stickstoff. Die relativen Intensitäten der beiden gemittelten Protonen betragen 1.3–1.4H. Daraus läßt sich in etwa die Konzentration der beiden Isomeren mit ausgeprägter konformativer Beweglichkeit abschätzen; sie beträgt 60–70 Prozent. Für die beiden in einem dynamischen Gleichgewicht stehenden Konformeren schlagen wir die Strukturen **LXIVa** und **LXIVb** vor. Detaillierte Strukturvorschläge für die beiden anderen im Reaktionsgemisch vorliegenden *N*-Methyl-aza[17]annulene können wir nicht machen.

Durch Untersuchungen von H. Röttele^{43b} sind ein **LXIVb** analoges *N*-H- und *N*-Äthoxycarbonylaza[17]annulen charakterisiert worden. Es ist überraschend und unerklärlich, daß hier ein gemäß der ^1H -NMR-Zeitskala schneller konformativer auf die Drehung einer α -*trans* Doppelbindung zurückgehender Prozess nicht beobachtet wird. Der im Magnetfeld induzierte diamagnetische Ringstrom in den Verbindungen **LXII**, **LXIII** (*Figur 19*) und **LXIV** (*Figure 19*) hat gegenüber den Anionen **XXIII** und **XXIV** merklich abgenommen, ist jedoch im Gegensatz zu den *N*-Äthoxycarbonyl aza-annulenen noch recht signifikant, was sich in den Unterschieden von H_o und H_i im jeweiligen Einzelfall widerspiegelt⁴⁹. Diese Resultate sind den Befunden bei Aza[9]annulenen⁵ und anellierten Bisdehydro[17]-annulenen²³ analog.

Konfigurations- und/oder Konformationslabilität kennzeichnen nicht nur höhergliedrige carbocyclische Annulene, Aza-annulene und Aza-annulenylianionen sondern ebenfalls Annulenylianionen. So werden diese Phänomene beim [9]Annulenylianion(**IV**) von Boche studiert⁴. Die nächsthöheren Vinylogen, die die Hückel-Regel erfüllen, sind das [13]- und [17]Annulenylianion, von denen wir das [17]Annulenylianion synthetisieren konnten⁹ (*Figure 20*). Reaktion zwischen Äthoxycarbonylcarben und dem dimeren **COT XLII** führt zu Monoaddukten, die nach der Esterhydrolyse (s.z.B. **LXV**) durch UV-Bestrahlung in mehrere isomere Hydroxycarbonylcycloheptadecaocetaene (**LXVI**) übergehen. Diese decarboxylieren leicht in Aceton bei 20°C unter zwischenzeitlicher Bildung von **X**, was durch UV-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion bewiesen wird, und geben schließlich kristallines, rotes Cycloheptadecaocetaen (**LXVII**). **LXVII** ist in Lösung bis wenigstens 100°C beständig (keine Veränderung nach 1 Std).

X bildet sich aus **LXVII** glatt in Gegenwart von Basen (z.B. Butyllithium,

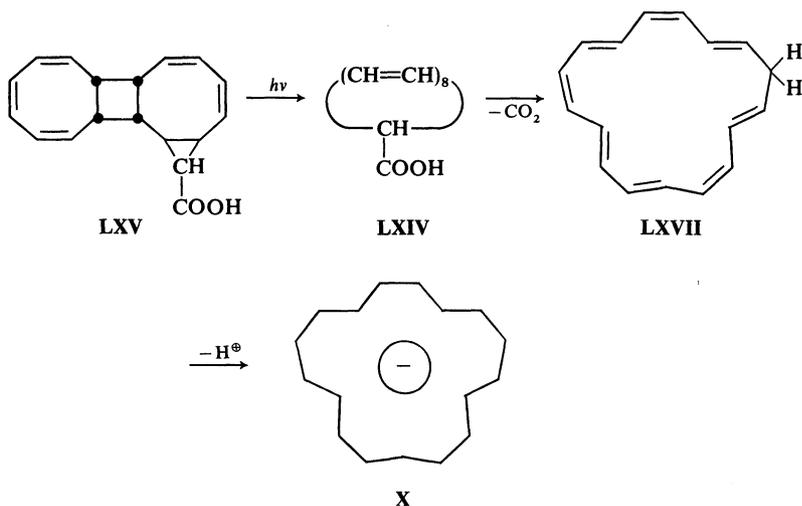
HÖHERGLIEDRIGE ANNULENYLIONEN



Figur 19. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von XXIV, LXIII und LXIV bei 26°C und 100 MHz.

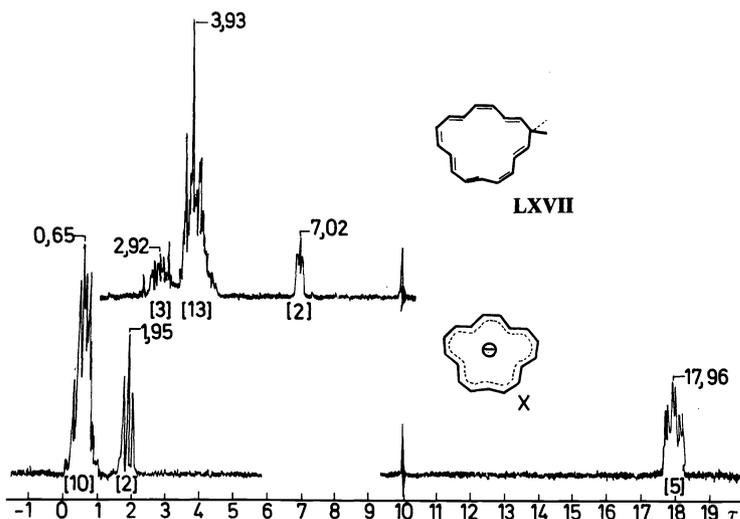
Kalium-tert-butanolat, Cyclopentadienyl-natrium). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist sehr charakteristisch (Figur 21).

Zehn Protonen absorbieren als Multipllett bei τ 0.65(H_0), zwei als Tripllett um τ 1.95(H_1) ($J = 9$ Hz, *cis*-Kopplung) und fünf als Pseudotripllett bei τ 18 ($J = 13$ Hz, *trans*-Kopplung). Die Konfiguration X steht mit allen $^1\text{H-NMR}$ -Daten einschließlich Doppelresonanzexperimenten im Einklang. Der kristalline Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ LXVII oder $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{D}$ wird daraus bei der Addition von H^\oplus bzw. D^\oplus in guten Ausbeuten erhalten. Dies Elektrophil (s. auch unten) addiert sich an X derart, daß bevorzugt einheitliche Reaktionsprodukte entstehen. Die begünstigten Positionen für die Addition



Figur 20. Synthesen des [17]Annulenyl-anions (X).

dürften identisch sein mit den C-Atomen, die eine relativ hohe Elektronendichte zeigen. Das Triplet bei τ 1,95 mit *cis*-Kopplung ist gegenüber den anderen Signalen der äußeren Protonen um 1,3 p.p.m. nach 'höherem Feld' verschoben. Diese Verschiebung wird durch eine höhere Elektronendichte an den beiden C-Atomen zwanglos erklärt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ ist uncharakteristisch. Nichtsdestotrotz schlagen wir unter Beachtung des eben Gesagten die Konfiguration LXVII vor.

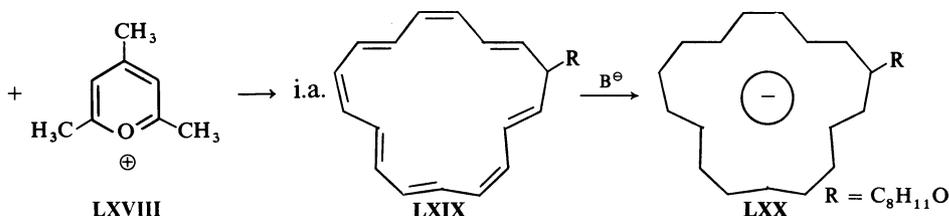


Figur 21. ^1H -NMR-Spektrum von X und LXVII bei 26°C und 100 MHz.

LXVII zeigt bis 100°C weder 1.5- (oder 1.17)-H-Verschiebungen noch electrocyclische Reaktionen, da das Molekül die dafür notwendigen stereo-elektronischen Voraussetzungen aufgrund seiner Geometrie nicht ohne weiteres erfüllen kann. H-Verschiebungen wären an einer Veränderung der D-Konzentration in der Methylengruppe von $C_{17}H_{17}D$ ($\equiv C_{16}H_{16}CHD$), electrocyclische Reaktionen an der Entstehung von bi- oder auch polycyclischen Valenzisomeren zu erkennen gewesen. Die Acidität von $C_{17}H_{18}$ hat übrigens die gleiche Größenordnung wie die des Cyclopentadiens oder Wassers.

Die Konfigurations- oder Konformationslabilität von **X** kann durch die folgenden Experimente gestützt werden: Ein in der Methylengruppe mono-deutertes **LXVII** ($C_{17}H_{17}D$) ergibt mit Kalium-*tert*-butanolat ein [17]-Annulenylianion, dessen 1H -NMR-Spektrum von **X** ununterscheidbar ist. Bei einem starren Anion **X** und einem primären Isotopeneffekt von 2–3 hätte das Triplett bei τ 1.95 verminderte Intensität zeigen müssen. Offensichtlich wird Deuterium in einer bestimmten Position durch die dem Molekül innewohnende Dynamik schnell auf andere Positionen verteilt.

Eine THF- d_8 /DMSO- d_6 -Lösung, die undeutertes **X** enthält, wird langsam auf 100°C erwärmt. Zu Beginn dieser Reaktion beobachten wir die charakteristischen 1H -NMR-Signale von **X**, die dann jedoch alle unter Beibehaltung der relativen Intensitäten abnehmen. Parallel dazu nimmt das 1H -NMR-Signal der DMSO zu. Nach dem Aufarbeiten isolieren wir ein stark deutertes Cycloheptadecaocetaen mit statistischer Deuteriums-verteilung. Das 1H -NMR-Spektrum von **X** zeigt im Bereich von 35°C bis 140°C eine gewisse reversible Temperaturabhängigkeit. Die Absorptionssignale haben sich verbreitert und die Feinstrukturen sind verloren gegangen⁵⁰. Ob sich hierin ein partieller oder ein Austausch aller Protonen ankündigt, kann nicht entschieden werden. Erste Schritte zum Studium der Chemie von **X** sind gemacht worden⁵⁰. So reagiert **X** glatt mit H^+ zu **LXVII**, mit Methyljodid, dem Tropylium- und Trimethylpyryliumion (**LXVIII**) zu Additionsprodukten. Leider sind die in der Regel flüssigen Reaktionsprodukte uneinheitlich und mit gebräuchlichen Methoden nicht rein zu erhalten. Mit **LXVIII** entstehen wenigstens drei Addukte, für eines schlagen wir die Struktur **LXIX** vor. Von **LXIX** kommen wir mit einer Base (z.B. Butyllithium) zum monosubstituierten Anion **LXX** (Figur 22), dessen 1H -NMR-Spektrum im Wesentlichen mit dem von **X** identisch ist. Die Intensität des charakteristischen Triplets bei τ 1.95 ist jedoch von 2H bei **X** auf 1H abgesunken. Damit wird nicht nur die Stellung des Substituenten des Anions **LXX** sondern auch eine bevorzugte Position für den Angriff des Elektrophils an **X** bewiesen.



Figur 22. Synthese eines monosubstituierten Anions **LXX**.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danke ich sehr für das Cyclooctatetraen. An den erwähnten eigenen Untersuchungen waren oder sind beteiligt die Herren Dr Röttele, Dr Plinke, Dr Frank, Dr Kirsch, Dr Heil, Dr Neuberg, Dipl. Chem. Hildenbrand und Dipl. Chem. Henne. Ihnen gilt große Anerkennung und großer Dank für ihr Können, ihre Geschicklichkeit und ihre bemerkenswerte Ausdauer.

LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

- ¹ F. Sondheimer und R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 260 (1962).
- ² s.z.B.:
 - (a) P. J. Garratt, *Aromaticity*, McGraw-Hill: Maidenhead (1971);
 - (b) F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* **5**, 81 (1972);
 - (c) P. J. Garratt und K. Grohmann, *Houben-Weyl*, Band V, Teil 1d, 531 (1972);
 - (d) F. Sondheimer, *Chimia*, **28**, 163 (1974).
- ³ z.B. 1,6-methanoüberbrücktes[10]Annulen: E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 228 (1964).
- ⁴ T. J. Katz und P. J. Garratt, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2852 (1963), **86**, 5194 (1964); E. A. La Lancette und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2853 (1963); G. Boche, D. Martens und W. Danzer, *Angew. Chem.* **81**, 1003 (1969), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **8**, 986 (1969).
- ⁵ A. G. Anastassiou, *Accounts Chem. Res.* **5**, 281 (1972); A. G. Anastassiou und S. W. Eachus, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2537 (1972); R. T. Seidner und S. Masamune, *Chem. Commun.* 149 (1972).
- ⁶ G. A. Olah, J. M. Bollinger und A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3667 (1969); G. A. Olah und G. D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).
- ⁷ M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman Jr, G. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton und V. J. Kuck, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3017 (1973).
- ⁸ H. J. Dauben Jr und M. R. Rifi, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3041 (1963); W. v. E. Doering und P. Gaspar, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3043 (1963); S. W. Staley und A. W. Orvedal, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3382 (1973).
- ⁹ G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **85**, 350 (1973); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 325 (1973).
- ¹⁰ J. Griffiths und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7518 (1969).
- ¹¹ J. F. M. Oth und G. Schröder, *J. Chem. Soc. (B)*, 904 (1971).
- ¹² P. J. Garratt, N. E. Rowland und F. Sondheimer, *Tetrahedron*, **27**, 3157 (1971).
- ¹³ J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles und G. Schröder, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3498 (1972).
- ¹⁴ R. M. McQuilkin, P. J. Garratt und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6682 (1970).
- ¹⁵ J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange und G. Schröder, *Angew. Chem.* **85**, 352 (1973), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 327 (1973).
- ¹⁶ W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, *Angew. Chem.* **77**, 348 (1965), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4**, 354 (1965). Bekannt ist auch ein 1,6:8,13-Propandiyliiden[15]annulenylikation: E. Vogel, *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry (Boston 1971)*, Vol. 1, p 275. Butterworths: London (1971).
- ¹⁷ H. Ogawa, N. Shimojo und H. Kato, *Tetrahedron*, **29**, 533 (1973); H. Ogawa, H. Kato und M. Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 1793 (1971).
- ¹⁸ H. Ogawa und M. Kubo, *Tetrahedron*, **29**, 809 (1973); H. Ogawa, M. Kubo und H. Saikachi, *Tetrahedron Letters*, 4859 (1971).
- ¹⁹ P. D. Howes und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8261 (1972).
- ²⁰ E. LeGoff und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **84**, 996 (1972), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 926 (1972).
- ²¹ R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *Chem. Commun.* 1557 (1970).
- ²² G. Schröder, G. Frank, H. Röttele und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **86**, 237 (1974), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 205 (1974).
- ²³ P. J. Beeby, J. M. Brown, P. J. Garratt und F. Sondheimer, *Tetrahedron Letters*, 599 (1974); P. J. Beeby und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2128 (1972); P. J. Beeby und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **84**, 896 (1972), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 833 (1972).

- ²⁴ G. Schröder, G. Frank und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **85**, 353 (1973), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 328 (1973).
- ²⁵ G. Schröder, G. Heil, H. Röttele und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **84**, 474 (1972), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 426 (1972).
- ²⁶ J. F. M. Oth, E. P. Woo und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7337 (1973).
- ²⁷ R. H. Mitchell, C. E. Klopfenstein und V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4931 (1969).
- ²⁸ F. Sondheimer und R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 260 (1962);
F. Sondheimer, R. Wolovsky und Y. Amiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 274 (1962).
- ²⁹ S. Masamune und R. T. Seidner, *Chem. Commun.* 542 (1969);
S. Masamune und N. Darby, *Accounts Chem. Research*, **5**, 272 (1972);
E. E. van Tamelen und T. L. Burkoth, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 151 (1967);
E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth und R. H. Greeley, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6120 (1971).
- ³⁰ J. F. M. Oth, H. Röttele und G. Schröder, *Tetrahedron Letters*, 61 (1970);
J. F. M. Oth, J.-M. Gilles und G. Schröder, *Tetrahedron Letters*, 67 (1970).
- ³¹ G. Schröder und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters*, 4083 (1966);
J. F. M. Oth und J. M. Gilles, *Tetrahedron Letters*, 6259 (1968);
J. F. M. Oth, G. Anthione und J. M. Gilles, *Tetrahedron Letters*, 6265 (1968);
G. Schröder, G. Kirsch und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **107**, 460 (1974).
- ³² G. Schröder, R. Neuberg und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **84**, 36 (1972), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 51 (1972);
R. Neuberg, *Dr.-Arbeit* Universität Karlsruhe (1973).
- ³³ So sind z.B. nach der Photolyse von **42** in einer Matrix bei -176°C und nachfolgender NMR-spektroskopischer Untersuchung bei ca. -150°C nur **XLIII** \rightleftharpoons **XLIV** erkennbar; J. F. M. Oth, E. T. H. Zürich, Privatmitteilungen.
- ³⁴ F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* **7**, 363 (1963);
F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **297**, 173 (1967);
J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971).
- ³⁵ F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 671 (1962);
F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, *J. Amer. Chem. Ser.* **86**, 3576 (1964).
- ³⁶ R. Huisgen und F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 83 (1964);
E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 442 (1964).
- ³⁷ K. Stöckel, F. Sondheimer, T. A. Clarke, M. Guss und R. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2571 (1971).
- ³⁸ I. C. Calder, P. J. Garratt, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer und R. Wolovsky, *J. Chem. Soc. C*, 1041 (1967);
E. P. Woo und F. Sondheimer, *Tetrahedron*, **26**, 3933 (1970);
R. Wolovsky, E. P. Woo und F. Sondheimer, *Tetrahedron*, **26**, 2133 (1970).
- ³⁹ K. Stöckel, P. J. Garratt, F. Sondheimer, Y. de Julien de Zelicourt und J. F. M. Oth, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8644 (1972).
- ⁴⁰ G. Schröder in *20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie*, herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie e.V. Fonds der Chemischen Industrie, S. 75, Frankfurt (1970);
J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971).
- ⁴¹ (a) Oxa[9]annulene: A. G. Anastassiou und R. P. Cellura, *Chem. Commun.* 903 (1969);
J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill und T. V. van Auken, *Chem. Commun.* 1522 (1969);
S. Masamune, S. Takada und R. T. Seidner, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 7769 (1969).
(b) Aza[9]annulene: *l.c.* **5**;
A. G. Anastassiou und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Letters*, 825 (1970), *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4011 (1969);
S. Masamune, K. Hojo und S. Takada, *Chem. Commun.* 1204 (1969);
A. G. Anastassiou, R. P. Cellura und J. H. Gebrian, *Chem. Commun.* 375 (1970);
A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. P. Cellura und J. H. Gebrian, *Chem. Commun.* 1133 (1970);
K. Hojo und S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6690 (1970).
- ⁴² (a) Oxa[13]annulene:
G. Plinke, *Dr.-Arbeit*, Universität Karlsruhe (Juli 1973);
W. Henne, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe, (Mai 1973);
(b) Aza[13]annulene *l.c.* **22**, 24;
G. Frank, *Dr.-Arbeit*, Universität Karlsruhe (Juli 1974).

- ⁴³ (a) Oxa[17]annulene: G. Schröder, G. Plinke und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **84**, 472 (1972), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 424 (1972);
G. Plinke, *Dr-Arbeit*, Universität Karlsruhe (Juli 1973);
(b) Aza[17]annulene: *l.c.* **22**, **25**;
H. Röttele, unveröffentlichte Versuche.
- ⁴⁴ Geplante Publikation.
- ⁴⁵ extern (intern): nach außen (nach innen) weisende Ecke des Ringperimeters.
- ⁴⁶ Auf grund des vorliegenden ¹H-NMR-Spektrums muß die Alternative **XXIIa** mit berücksichtigt werden, in der der Stickstoff die andere unsymmetrische interne Position besetzt.
- ⁴⁷ Wird die Umsetzung von **LIX** mit der Base ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt, so geben sich primär anfallende Aza[17]annulenylianionen anderer Konfiguration durch breite, unstrukturierte Multipletts um τ 1.0 bzw. 15.0 zu erkennen. Daraus werden bei ca. 30°C innerhalb einer Stunde die charakteristischen Absorptionen von **XXIV**.
- ⁴⁸ Die CH₃-Gruppe des *N*-Methylpyrrols absorbiert bei τ 6.48.
- ⁴⁹ Nach ersten Resultaten von G. Frank entstehen aus **XXIII** und CH₃I keine *N*-Methyl-aza-[13]annulene. Es hat den Anschein, als würde **XXIII** am Kohlenstoff methyliert.
- ⁵⁰ P. Hildenbrand, unveröffentlichte Versuche. Universität Karlsruhe.