

84. 1-Aryl- und 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide, diacylierte Vertreter von trisubstituierten Triazen-1-oxiden: Bildung, Eigenschaften, Stereoisomerisierung und Fragmentierung¹⁾

von Lienhard Hoesch²⁾ und Bruno Köppel³⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(7.X.80)

1-Aryl- and 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxides, Diacylated Examples of Trisubstituted Triazene-1-oxides: Formation, Properties, Stereoisomerization and Fragmentation¹⁾

Summary

Oxidatively generated phthalimido-nitrene (**1**) reacts with nitrosobenzene (**8a**), *p*-nitrosotoluene (**8b**), *o*-nitrosotoluene (**8c**), *p*-dimethylamino-nitrosobenzene (**8d**), *p*-methoxycarbonyl-nitrosobenzene (**8e**), 1,1-dimethyl-1-nitrosoethane (**8f**) and nitrosocyclohexane (**8g**) to give the respective 1-substituted (*Z*)-2-phthalimido-diazen-1-oxides **14a–g**.

The constitution of the 2-imidodiazen-1-oxides **14** is deduced from their spectroscopic properties. The UV. spectra of **14a–e** are similar with those of the corresponding nitrobenzenes **18**, thus supporting the concept of comparability of the phthalimido-N group with an O-atom and indicating that the phthalimido group is not in conjugation with the diazene-oxide function.

This is in contrast to the situation in the non-acylated trisubstituted triazene-1-oxides **12**, where conjugation is extended over the chain of all three N-atoms as exhibited by the UV. spectra of (*Z*)-1,3,3-triphenyl-, (*Z*)-3,3-dimethyl-1-phenyl-, (*Z*)-3-methyl-1,3-diphenyl-, (*Z*)-1-(1,1-dimethylethyl)-3,3-diphenyl-, and (*Z*)-1-(1,1-dimethylethyl)-3,3-dimethyltriazen-1-oxide (**12a–e**). These triazene-1-oxides are formed by the reaction of 1,1-disubstituted hydrazines **11** with three mol-equiv. of nitroso compounds **8** or from equimolar amounts of **11** and **8** in the presence of mercury oxide. Over 90% of 1,2-diphenyldiazenoxide (**19**, R = C₆H₅) are isolated by the reaction **11** + 3 **8a**. Possible mechanisms of the reaction of **11** with **8**, and of the formation of **12** via triazanols **D** and of **19** (R = C₆H₅) via *N*-phenylhydroxylamine (**20**, R = C₆H₅) are given in *Scheme 6* (in the latter case with experimental evidence). An independent synthesis of **12c** confirms the constitutional assignment for **12**.

1) Teilweise vorgetragen am Second IUPAC Symposium on Organic Synthesis, Jerusalem and Haifa, September 1978.

2) Korrespondenzautor. Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

3) Gegenwärtige Adresse: Institut auf dem Rosenberg, Höhenweg 60, 9000 St. Gallen.

The (*Z*)-configuration of the 2-imidodiazene-1-oxides **14** follows from comparison of their UV. and ¹H-NMR. spectra with those of the corresponding (*E*)-isomers **31**, obtained by irradiation of **14** above 300 nm. Only (*E*)-1-phenyl- and (*E*)-1-(*p*-tolyl)-2-phthalimido-diazene-1-oxide (**31a** and **31b**, respectively) could be isolated. The (*E*)-isomer **31a** isomerizes back thermally to its thermodynamically more stable isomer **14a**. This reaction is accompanied by thermal fragmentation into phthalimido-phthalimide (**35**) and phthalimide (**36**). The same products, together with *N*-phenylphthalimide (**38**), are also obtained by thermolysis of **14a** in boiling decaline. A radical mechanism is proposed for this reaction.

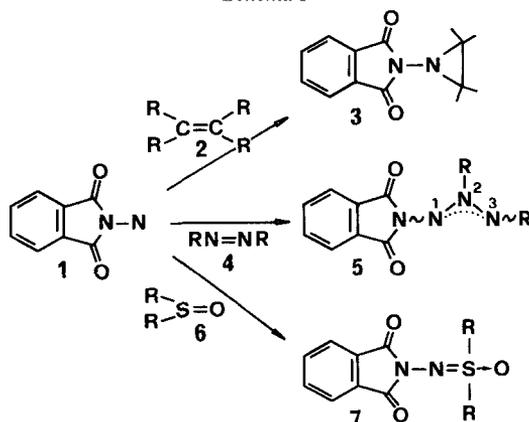
Irradiation of **14** below 300 nm splits the molecule into **1** and the corresponding nitroso compound **8**. The nitrene **1** can be trapped by cyclohexene to give 7-phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptane (**32**) in 60% yield. In the absence of a trapping agent, the nitrene **1** furnishes **35** (18%) and **36** (35%), presumably via its dimer 1,4-bis(phthaloyl)-2-tetrazene (**33**), which is photolytically cleaved to nitrogen and two molecules of phthalimido radical (**34**), the precursor of **35** and **36**.

Hydrazinolyses of **12a**, **12b** and **12f** generates the corresponding *N*-substituted hydroxylamines **20** (R = C₆H₅ or *p*-CH₃C₆H₄ or (CH₃)₃C, resp.) in more than 95% yield. A mechanism for the formation of **20** is proposed.

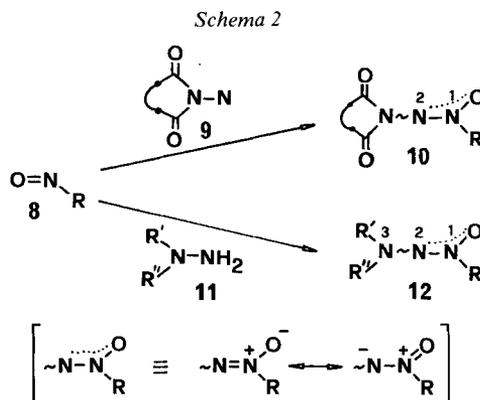
1. Einleitung. - Phthalimido-nitren (**1**) [1] hat sich als nützliches Reagens für intermolekulare Additionen an C, C-, an N, N- und an S, O-Doppelbindungen erwiesen, wobei entweder Cycloaddition (mit Olefinen **2** zu 1-Phthalimido-aziridinen **3** [2-4]) oder Addition an nur ein Atom des Doppelbindungssystems stattfindet (mit Azoverbindungen **4** zu 1-Phthalimido-aziminen **5** [5-8], mit Sulfoxiden **6** zu *N*-Phthalimido-sulfoximiden **7** [9]) (s. *Schema 1*). Wir berichten hier von Versuchen, das Nitren **1** an die N, O-Doppelbindung von Nitrosoverbindungen **8** zu addieren.

Bisher sind Nitrenadditionen an Nitrosoverbindungen **8** nur für die Reaktion von Arylnitrenen mit aromatischen Nitrosoverbindungen (R = Aryl) zu 1,2-Diaryl-

Schema 1



diazonoxiden [10]⁴) sowie in der nur möglicherweise über Nitrene verlaufenden Bildung von Diazonoxiden aus Dihaloaminen und Aryl- oder *t*-Alkylnitrosoverbindungen **8** (R = Aryl oder R₃C) in Gegenwart verschiedenster Dehalogenierungsmittel [12] bekannt. Es stellte sich daher die Frage, ob auch Imidonitrene **9**, wie z. B. das Phthalimido-nitren (**1**), mit Nitrosoverbindungen **8** (R = Aryl oder Alkyl) reagieren würden⁵), wobei bei analogem Reaktionsverhalten wie bei den Arylnitrenen - mit denen die Imidonitrene **9** allerdings nur wenig vergleichbare Reaktivität gezeigt haben (s. [14]) - 2-Imidodiazen-1-oxide **10** (R = Aryl oder Alkyl) zu erwarten waren (s. *Schema 2*). Verbindungen vom Typ **10** sind bisher noch nicht bekannt. Die Ableitung ihrer Konstitution und Konfiguration (zwei mögliche Stereoisomeren) sowie das Studium ihrer Reaktivität ((*E/Z*)-Isomerisierung, Thermo- und Photofragmentierung sowie nukleophile Öffnung des Imidrings) waren im Rahmen unserer Arbeiten über Polyazaverbindungen [5-8] von Interesse.



Bekannt sind dagegen schon lange Trialkyl- und Triaryl-triazene-1-oxide **12**⁶) als Produkte der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen **11** (R', R'' = Aryl oder Alkyl) mit Arylnitrosoverbindungen **8** (R = Aryl) [15-18] (s. *Schema 2*). Wir vergleichen ausserdem die Spektraleigenschaften der Triazene-1-oxide **12** mit denen der 2-Imidodiazene-1-oxide **10** am Beispiel der 2-Phthalimidoderivate **14**⁶).

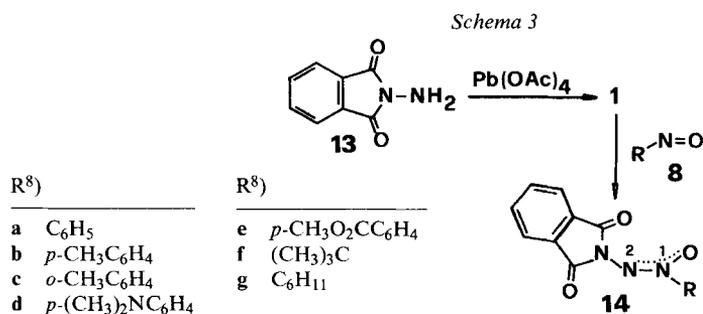
2. ((*Z*)-1-Aryl- bzw. (*Z*)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazene-1-oxide **14 durch Addition von Phthalimido-nitren (**1**) an Nitrosoverbindungen **8** (R = Aryl bzw. Alkyl).** - Unter den verschiedenen Methoden, Phthalimido-nitren (**1**) *in situ* herzustellen [1-9] [19]

4) Nicht in allen Fällen ist es sicher, dass die 1,2-Diaryldiazonoxide durch Addition freier Arylnitrene an die Nitrosfunktion von **8** entstehen (vgl. [11]).

5) In einer weiteren Mitteilung [13] wird über die Reaktion des Nitrens **1** mit Nitrosoaminen und Nitriten **8** (R = R₂N bzw. RO) berichtet.

6) 2-Imidodiazene-1-oxide **10** könnten als Spezialfälle von trisubstituierten Triazene-1-oxiden **12** angesehen werden; bei den 2-Phthalimidodiazene-1-oxiden **14** sind aber die Imidogruppe und die Diazonoxidfunktion getrennte Chromophore (s. Kap. 2), bei den Triazene-1-oxiden **12** gehören dagegen alle drei N-Atome zum gleichen Konjugationssystem (s. Kap. 3). Dieser Unterschied war ausschlaggebend für die Benennung von **10** und **14** als 2-imidosubstituierte Diazene-1-oxide und nicht als 3,3-diacylierte Triazene-1-oxide.

[20], ist diejenige durch Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**13**) die mildeste und präparativ einfachste [1-9]. So hergestelltes **1** ergab mit äquimolaren Mengen **8** (R=Aryl oder Alkyl) (*Z*)-1-Aryl- bzw. (*Z*)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **14**. Mit **8a-f** (s. *Schema 3*), die in Lösung bei Raumtemperatur als Monomere vorliegen, verlief die Reaktion in Dichlormethan leicht und in hohen Ausbeuten (s. *Tab. 1*). Mit dem auch in Lösung bei Raumtemperatur dimeren Nitrosocyclohexan (**8g**) [21] musste in siedendem 1,2-Dichloräthan (83°) und unter sehr langsamer Zugabe des Oxydationsmittels gearbeitet werden, um das Monomere **8g** aus dem Gleichgewicht mit seinem Dimeren [21] abzufangen; die Ausbeute an **14g** war jedoch nur mässig (s. *Tab. 1*). In allen Fällen wurde nur ein einziges Nitroso-Additionsprodukt gebildet, wie die Dünnschichtchromatogramme der Rohprodukte und deren ¹H-NMR.-Spektren nach Filtration über Kieselgel zeigten. Daneben entstand jeweils noch etwas Phthalimid aus **1** und **13** (vgl. [1])⁷⁾.



Die Spektraldaten der Produkte **14** (s. *Tab. 1* und exper. Teil) erlauben für deren Konstitutionszuordnung die folgenden Schlüsse: 1) im Massenspektrum wird ein, wenngleich nur schwacher, Pik für das Molekular-Ion eines (1:1)-Adduktes aus dem Nitren **1** und der jeweiligen Nitrosoverbindung **8** registriert. Ansonsten zeigen **14a-g** im wesentlichen nur Pike, die auf wieder abgespaltenes **8** und **1** zurückgehen (s. exper. Teil). Das gleichartige massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten verweist alle Addukte **14** in die gleiche Konstitutionsklasse.

Analog zerfallen im Massenspektrometer die 1-Phthalimido-azimine **5** in das Nitren **1** und die entsprechende Azoverbindung **4** [6]; 2) die Verknüpfung von **1** und **8** muss durch Addition des Nitren-N-Atoms von **1** an die Nitrosfunktion von **8** zustande gekommen sein, denn einerseits erscheinen in den ¹H-NMR.-Spektren von **14** (s. *Tab. 1*) die Signale der Protonen von R mit gleicher Multiplizität wie in **8**, d. h. es hat keine Reaktion von **1** mit dem C-Gerüst von **8** stattgefunden. Andererseits zeigen die ¹H-NMR.-Spektren mit dem typisch engen, symmetrischen

7) Die in der bisherigen Diskussion angenommene Bildung von **14** durch Addition von **1** an **8** (R=Aryl oder Alkyl) wird im Kap. 3.3 begründet.

8) Wenn R einen aromatischen Rest an N(1) der Diazenoxide **14** bzw. **31** (s. Kap. 4) oder der Triazenoxide **12** (s. Kap.3) bedeutet, sind die aromatischen Wasserstoffatome als H_a (*ortho*), H_b (*meta*) und H_c (*para*) bezeichnet (s. **15**).

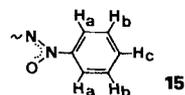


Tabelle 1. (Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **14** (R = Aryl bzw. Alkyl) durch Addition von oxydativ erzeugtem Phthalimido-nitren (**1**) an Nitrosoverbindungen **8** (s. Schema 3).

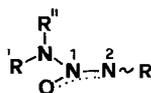
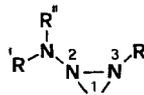
Pro- dukt	R ⁸⁾	Aus- beute	Smp.	UV. ^{a)}	¹ H-NMR. ^{b)}
14a	C ₆ H ₅	94%	162–164°	285/13000 238/16650 ^{c)} 222/33100	8,35–8,05/m, 2 H (H _a) 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 7,6–7,3/m, 3 H (H _b und H _c)
14b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	91%	158–163°	290/16200 240/12100 ^{c)} 220/34400	8,23/d, J = 8,5, 2 H (H _a) 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 7,36/d, J = 8,5, 2 H (H _b) 2,48/s, 3 H (CH ₃ -Aryl)
14c	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	87%	146–147°	273/8600 240/13770 ^{c)} 219/35100	8,0–7,6/m, 5 H (Phthal-H und H _a) 7,5–7,2/m, 3 H (H _b und H _c) 2,52/s, 3 H (CH ₃ -Aryl)
14d	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	92%	204–205°	396/19050 313/4950 ^{c)} 292/5000 240/18850 ^{c)} 220/36400	8,11/d, J = 8,5, 2 H (H _a) 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 6,59/d, J = 8,5, 2 H (H _b) 3,04/s, 6 H ((CH ₃) ₂ N)
14e	<i>p</i> -CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₄	85%	178–181°	283/16100 271/16000 ^{c)} 240/15950 ^{c)} 218/31650	8,5–8,1/m, 4 H (H _a und H _b) 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 3,93/s, 3 H (CH ₃ O)
14f	(CH ₃) ₃ C	79%	73–79°	291/2640 ^{c)} 259/6680 ^{c)} 240/14400 ^{c)} 218/33240	8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 1,72/s, 9 H ((CH ₃) ₃ C)
14g	C ₆ H ₁₁	18% ^{d)}	109–110°	297/2580 ^{c)} 260/7520 ^{c)} 240/15270 ^{c)} 223/29100	8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H) 4,9–4,4/m, 1 H (H–C–N(O)) 2,5–2,1/m, 10 H ((CH ₂) ₅)

a) In C₂H₅OH: nm/ε.

b) Bei 60 MHz, in CDCl₃: δ in ppm/Multiplizität, Kopplungskonstante J in Hz, Anzahl H-Atome (Interpretation).

c) Schulter.

d) Unter Berücksichtigung von zurückgewonnenem **8g** ist die Ausbeute an **14g** 49%.

**16****17**

Multipllett bei 8,0–7,6 ppm wie auch die IR.-Spektren mit den Imid-Carbonylbanden bei ca. 1780 und 1730 cm⁻¹, dass der Phthalimidosubstituent ohne Umlagerung in die Produkte **14** eingebaut worden ist; 3) die Addition des Nitrens **1** an die Nitrosfunktion von **8** könnte ausser zum N,N-Verknüpfungsprodukt **14** auch zu einem 1-Phthalimido-diazen-1-oxid **16** (R', R'' = Phthaloyl), dem Produkt der

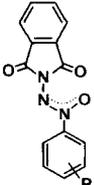
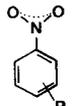
N,N-Verknüpfung unter O-Wanderung, oder schliesslich zum valenzisomeren 2-Phthalimido-oxadiaziridin **17** ($R', R'' = \text{Phthaloyl}$) führen. Nur die Konstitution **14** ist aber mit den Spektraldaten der Addukte vereinbar (s. *Tab. 1* und unten).

Die Konstitution **17** schliessen wir für alle Addukte aufgrund ihrer langwelligen UV.-Maxima aus (s. *Tab. 1*). Die Konstitution **16** wird ausgeschlossen: a) durch die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen (s. *Tab. 1*) der Protonen von R in **14** mit denen der gleichen Protonen von R in **8**, d. h. R ist in **14** an ein N-Atom gebunden, das noch ein O-Atom trägt, und b) durch die UV.-Spektren der arylsubstituierten Addukte **14** ($R = \text{Aryl}$); die Lage ihres langwelligen Maximums lässt sich nämlich in gleicher Weise mit den Resonanzeigenschaften eines Substituenten im Arylrest korrelieren, wie es für das Nitrobenzol (**18**, $R = \text{H}$) und seine Derivate bekannt ist [22] (s. *Tab. 2*). Das langwellige UV.-Maximum von **14a-e** ist jeweils um 19 ± 6 nm bathochrom gegenüber dem des entsprechenden Nitrobenzols **18** verschoben (Ausnahme: **14d** und **18d**).

Ein derartiger Vergleich der 1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **14** ($R = \text{Aryl}$) mit den Nitrobenzolen **18** liegt nahe, weil aus früheren Arbeiten [5] [27] deutlich geworden war, dass die an ein N-Atom gebundene (Phthalimido-N)-Gruppierung recht gut mit einem an ein N-Atom semipolar gebundenen O-Atom vergleichbar ist. Diese Analogie wird durch die UV.-Spektren von **14** ($R = \text{Aryl}$) bestätigt. Die Vergleichbarkeit der UV.-Spektren von **14** ($R = \text{Aryl}$) mit denen von Nitrobenzolen **18** zeigt, dass die Phthalimidogruppe in **14** nicht in Konjugation mit der Diazenoxid-Funktion steht (vgl. auch [28]⁶). Bei den 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden **14** ($R = \text{Alkyl}$) zeigt sich dies an der langwelligen Schulter um 295 nm, die durch Überlagerung einer langwelligen 1-Alkyldiazen-1-oxid-Endabsorption und eines Maximums des Phthalimidochromophors⁹) erklärbar und für das photochemische Verhalten von **14f** verantwortlich ist (s. Kap. 4.2).

Die (*Z*)-Konfiguration der Addukte **14** folgt bei **14a** aus dem Befund einer Röntgen-Strukturanalyse [28], bei den 1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden **14** ($R = \text{Aryl}$) aus den UV. und ¹H-NMR.-Spektren im Vergleich zu den Spektren der

Tabelle 2. Vergleich der langwelligen UV.-Maxima von (*Z*)-1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden, **14** ($R = \text{Aryl}$) und von Nitrobenzolen **18** in Äthanol

R	Verbindung	 14a-e	Verbindung	 18a-e	Ref.
H	14a	285/13000	18a	260/8300	[23]
<i>p</i> -CH ₃	14b	290/16200	18b	272/9770	[24]
<i>o</i> -CH ₃	14c	273/8600	18c	260/6170	[24]
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N	14d	396/19050	18d	392/19950	[25]
<i>p</i> -CH ₃ O ₂ C	14e	283/16100	18e	259/13180	[26]

⁹) Phthalimid hat ein langwelliges UV.-Maximum bei 291 nm ($\epsilon = 1400$) [29] und *N*-Aminophthalimid (**13**) eines bei 295 nm ($\epsilon = 2690$) [30].

jeweiligen (*E*)-Isomeren **31a-e** (s. Kap.4) und bei den 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxiden **14f** und **14g** aus der Analogie ihrer Bildungsweise und der Ähnlichkeit ihrer Spektraldaten (IR., MS., s. exper. Teil) mit denen der (*Z*)-1-Aryl-Derivate **14a-e**. Da sich jedoch das photochemisch vermutlich aus **14f** entstandene (*E*)-Isomere **31f** nicht von **14f** trennen liess (s. Kap.4) und so die Eigenschaften der beiden Isomeren nicht vergleichbar sind, bleibt die Konfigurationszuordnung bei **14f** und **14g** unsicher.

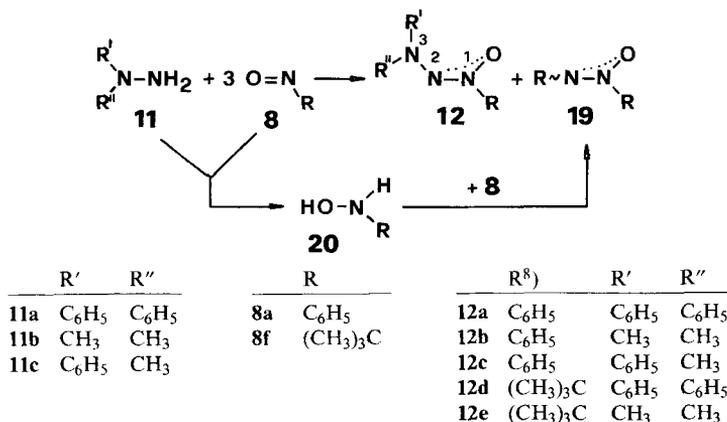
3. 2-Phthalimido-diazen-1-oxide 14 und nicht-acylierte trisubstituierte Triazen-1-oxide 12: Ein Vergleich. - Die 2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** sind formal trisubstituierte Triazen-1-oxide **12** mit zwei Acylgruppen an N(3)⁶. Trisubstituierte Triazen-1-oxide **12** sind bisher nur oberflächlich beschrieben worden [15-18], und zwar als Produkte einer Reaktion zwischen äquimolekularen Mengen unsymmetrisch disubstituierter Hydrazine **11** (R', R'' = Aryl oder Alkyl) und aromatischer Nitrosoverbindungen **8** (R = Aryl) in Alkohol [15] [16] oder in Essigsäure/Wasser [17] in Ausbeuten unter 25%. Zusatz von Quecksilberoxid erhöht die Ausbeuten auf ca. 40% [18] (s. *Schema 2*). Die Struktur der Produkte **12** ist jedoch nie ganz gesichert worden; insbesondere fehlen Spektraldaten. Auch die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von **12** blieb bislang unbeachtet (s. allerdings [16]). Wir berichten im folgenden über unsere diesbezüglichen Resultate.

3.1. Synthese und Eigenschaften von trisubstituierten Triazen-1-oxiden 12. Zum Studium der Bildungsbedingungen und Eigenschaften von trisubstituierten Triazen-1-oxiden **12** haben wir einige der in der Literatur erwähnten Vertreter hergestellt, nämlich 1,3,3-Triphenyltriazen-1-oxid (**12a**) [15] [16], 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen-1-oxid (**12b**) [18] und 3-Methyl-1,3-diphenyltriazen-1-oxid (**12c**) [15] [16], und zwar aus den entsprechenden Hydrazinen **11** und Nitrosobenzol (**8a**) unter den *Bambergerschen* Bedingungen (in Äthanol bei 0°) [15] [16], jedoch unter Einsatz von drei (statt nur einem) Mol-Äquiv. **8a** (s. *Schema 4*). Dadurch stieg die Ausbeute von **12a-c** je auf etwa 75% (s. *Tab. 3*). Als weiteres Hauptprodukt entstanden über 90% 1,2-Diphenyldiazenoxid (**19**, R = C₆H₅). Offensichtlich wirkt das im dreifachen Überschuss eingesetzte **8a** als (nach der Stöchiometrie für die Bildung von **12** erforderliches) Oxydationsmittel (vgl. [18]), wobei ein Mol-Äquiv. **8a** zu *N*-Phenylhydroxylamin (**20**, R = C₆H₅) reduziert wird, welches sich in bekannter Weise [31] mit einem weitem Mol-Äquiv. **8a** zu **19** (R = C₆H₅) kondensiert. Nur das dritte Mol-Äquiv. **8a** wird schliesslich in die Produkte **12a-c** eingebaut (s. Kap. 3.3).

Versuche, analog auch die aliphatische Nitrosoverbindung 1,1-Dimethyl-1-nitrosoäthan (**8f**) mit 1,1-Diphenyl- oder 1,1-Dimethylhydrazin (**11a** bzw. **11b**) im Verhältnis 3:1 bei 0° bis Raumtemperatur in Äthanol umzusetzen, ergaben erst nach längerer Zeit die 1-(1,1-Dimethyläthyl)-triazen-1-oxide **12d** bzw. **12e** und nur in geringer Ausbeute (s. *Tab. 3*). In präparativ brauchbaren Mengen entstanden **12d** (46%) und **12e** (29%) dagegen aus **8f** und den Hydrazinen **11a** bzw. **11b** im Verhältnis 1:1 in Äthanol mit überschüssigem Quecksilberoxid (vgl. [18]).

In *Tabelle 3* sind die UV.- und ¹H-NMR.-Daten von **12a-e** zusammengestellt; sie sind im Einklang mit der bisherigen Konstitutionszuordnung für **12** [15-18]. Die ¹H-NMR.-Daten zeigen das unveränderte Vorliegen der aus **8** und **11** stammenden Reste R, R' und R'' in den Produkten **12a-e** als Substituenten an einem N₃O-

Schema 4



Gerüst. Die langwelligen UV.-Maxima sind nur mit einer offenkettigen Triazen-1- oder Triazen-2-oxid-Konstitution **12** bzw. **16** vereinbar, d.h. ein 2-Amino-oxadiaziridin **17** ist ausgeschlossen. Von den Konstitutionen **12** und **16** kommt nach dem Vergleich der ¹H-NMR.-Daten der 1-Phenyl-Derivate **12a-c** (s. Tab. 3) mit denen des durch Röntgen-Strukturanalyse [28] strukturell gesicherten 1-Phenyl-2-

Tabelle 3. Trisubstituierte Triazen-1-oxide **12** aus der Reaktion von 1,1-disubstituierten Hydrazinen **11** mit 3 Mol-Äquiv. Nitrosoverbindung **8** (R = C₆H₅ bzw. (CH₃)₃C) in Äthanol (s. Schema 4)

Pro- dukt	R ⁸⁾	R'	R''	Aus- beute	Smp. (°C) bzw. Sdp. (°C/Torr)	UV. ^{a)}	¹ H-NMR. ^{b)}
12a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79%	128-129°	370/11850 260(12270°) 239/15700	8,3-8,0/m, 2 H (H _a) 7,7-7,0/m, 13 H (H _b , H _c und 2mal Phenyl-H)
12b	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	74%	100°/0,1 Torr	326/8770 227/8200	8,2-7,9/m, 2 H (H _a) 7,6-7,3/m, 3 H (H _b , H _c) 3,15/s, 6 H ((CH ₃) ₂ N)
12c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	75%	69-71°	362/9300 265/10150° 235/13140	8,2-7,9/m, 2 H (H _a) 7,6-7,0/m, 8 H (H _b , H _c und Phenyl-H) 3,62/s, 3 H (CH ₃ N)
12d	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10% (46%) ^{d)}	80-81°	323/7550 277/9700 227/9780°	7,5-6,8/m, 10 H (2mal Phenyl-H) 1,60/s, 9 H ((CH ₃) ₃ C)
12e	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	1% (29%) ^{e)}	50°/0,05 Torr	281/4510	2,79/s, 6 H ((CH ₃) ₂ N) 1,48/s, 9 H ((CH ₃) ₃ C)

a) In C₂H₅OH: nm/c.

b) Bei 60 MHz, in CDCl₃: δ in ppm/Multiplizität, Anzahl H-Atome (Interpretation).

c) Schulter.

d) Ausbeute der Reaktion von **11a** mit **8f** im Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Quecksilberoxid.

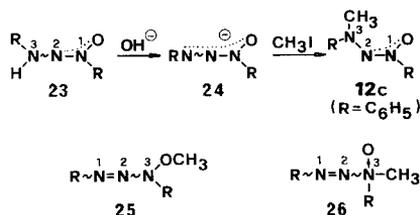
e) Ausbeute der Reaktion von **11b** mit **8f** im Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Quecksilberoxid.

phthalimido-diazen-1-oxids (**14a**) nur **12** in Betracht. In allen Fällen (**14a** bzw. **12a-c**) absorbieren nämlich zwei Protonen des Phenylrings am O-tragenden N(1) bei recht tiefem Feld (8,3-8,0 ppm), während die drei übrigen in normaler Lage registriert werden (7,6-7,3 ppm; s. **14a** und **12b** in *Tab. 1* bzw. 3). Nach dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Reste R in **14a-e** (s. *Tab. 1*) muss es sich bei diesen beiden entschirmten Protonen um die *o*-Protonen (H_a)⁸ des Phenylrings an N(1) in **14a** bzw. **12a-c** handeln. Dabei ist diese bei **14a-e** beobachtete Tieffeldverschiebung charakteristisch für die (*Z*)-Konfiguration, denn die (*E*)-Isomeren **31a** und **31b** zeigen keine Signale von Protonen des aromatischen Substituenten R bei >7,5 ppm (vgl. Kap.4). Da sich auch die (*E/Z*)-isomeren 1,2-Diaryldiazenoxide **19** (R = Aryl) im $^1\text{H-NMR}$. analog unterscheiden (H_a entschirmt im (*Z*)-Isomeren, vgl. [32]), ordnen wir **12a-c** aufgrund der Tieffeldlage von zwei Phenylprotonen die (*Z*)-Konfiguration zu. Für **12d** und **12e** wird aufgrund ihrer zu **12a-c** analogen Bildungsweise und der Ähnlichkeit der Eigenschaften (UV., IR., $^1\text{H-NMR}$., MS.; s. *Tab. 3* und exper. Teil) ebenfalls die Konstitution **12** mit (*Z*)-Konfiguration angenommen.

Phenylsubstitution an N(1) wie an N(3) führt zu einer additiven, bathochromen Verschiebung des längswelligen UV.-Maximums um jeweils 40-50 nm bei **12a-d** im Vergleich zum Trialkyltriazen-1-oxid **12c**. Dies bedeutet, dass das heteroatomare Konfigurationszentrum alle drei N-Atome umfasst. Damit

Aufgrund einer unabhängigen Synthese eines Vertreters von **25**, das andere Eigenschaften als das Methylierungsprodukt des entsprechenden Triazenoxids **23** zeigte, wurde diese Hypothese verworfen [40] und ohne eigentliche Begründung Alkylierung von N(1) zu 3-Methyl-1-triazen-3-oxiden **26** vorgeschlagen [40] (s. *Schema 5*). Unsere Alkylierung von **23** (R = C₆H₅) zu **12c** zeigt, dass die konjugate Base **24** von **23** am N(3) methyliert wird, an dem sich ursprünglich das Proton befindet.

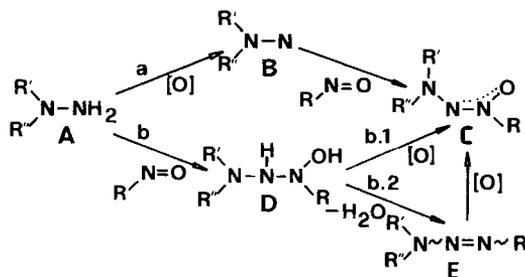
Schema 5



3.3. Die Bildungswege der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** bzw. der tri-substituierten Triazen-1-oxide **12**. Der Entstehung von **14** und **12** (s. *Schemata 3* und *4*) ist gemeinsam, dass beide Produkttypen (**12** bzw. **14**) aus 1,1-disubstituierten Hydrazinen **A** (**11** bzw. **13**) und Nitrosoverbindungen **8** in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen, bei **14** in Gegenwart von Bleitetraacetat (s. *Schema 3*), bei **12** in Gegenwart überschüssiger Nitrosoverbindung **8** (s. *Schema 4*) oder von Quecksilberoxid (s. Kap.3.1). Trotzdem müssen zwei Reaktionswege in Betracht gezogen werden (s. *Schema 6*): Nach *Weg a* würde das Oxydationsmittel die Hydrazine **A** zu den entsprechenden Aminonitrenen **B** oxydieren, welche sich dann an die Nitrosoverbindung **8** zu den Triazenoxiden **C** addieren könnten; nach *Weg b* würde sich das Hydrazin **A** zunächst an die elektrophile Nitrosfunktion von **8** zu einem Triazan-1-ol **D** addieren, das entweder direkt zum Triazenoxid **C** oxydiert (*Variante b.1*) oder zu einem intermediären Triazen **E** dehydratisiert (*Variante b.2*)¹²⁾ und von da aus zum Triazenoxid **C** oxydiert würde.

Die 2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** bilden sich - wie im Kap.2 schon vorausgesetzt - aus den folgenden Gründen nach *Weg a* von *Schema 6*: 1) es ist bekannt, dass 1,1-disubstituierte Hydrazine **A** durch Bleitetraacetat in einer relativ raschen Reaktion zu Aminonitrenen **B** oxydiert werden [1] [3], d. h. aus *N*-Aminophthalimid

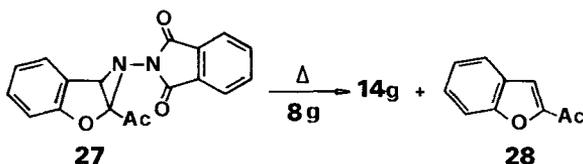
Schema 6



¹²⁾ Vergleiche die *Mills*-Reaktion von primären aromatischen Aminen und Arylnitrosoverbindungen **8** (R = Aryl) zu aromatischen Azoverbindungen **4** (R = Aryl) [41], in der vermutlich intermediär Hydroxylhydrazine auftreten.

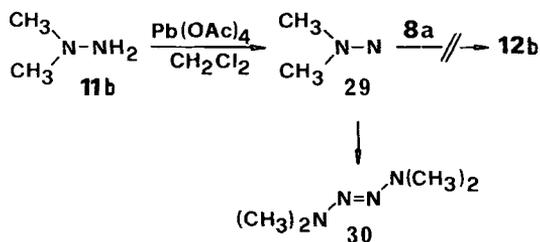
(13) dürfte Phthalimido-nitren (**1**) generiert worden sein (s. Kap.2); 2) die Produkte **14** entstehen auch mit Nitrosoverbindungen **8**, wenn das Nitren **1** auf andere Weise als durch Oxydation von **13** gebildet wird: Thermolyse des Aziridins **27** in siedendem 1,2-Dichloräthan (83°), wobei bekanntlich **1** freigesetzt wird [19], ergab in Gegenwart des unter diesen Bedingungen thermisch monomerisierten Nitrosocyclohexans (**8g**) [21], neben 2-Acetylbenzofuran (**28**), das auch bei oxydativer Erzeugung des Nitrens **1** erhaltene Diazenoxid **14g** (s. *Tab. 1* und *Schema 3*) in 23% Ausbeute (s. *Schema 7*); 3) es findet keine Reaktion zwischen *N*-Aminophthalimid (**13**) und Nitrosobenzol (**8a**; im Überschuss oder äquimolar in Gegenwart von Quecksilberoxid, d.h. unter den zu **12** führenden Bedingungen) statt. In verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Äthanol, Dioxan) bei Temperaturen zwischen 0 und 100° wurden immer nur die Ausgangsverbindung **13** neben nicht weiter untersuchten Zersetzungsprodukten von **8a** quantitativ zurückgewonnen.

Schema 7



Die Reaktion von 1,1-Diaryl- oder 1,1-Dialkylhydrazinen **11** ($R', R'' = \text{Aryl}$ oder Alkyl) mit Nitrosoverbindungen **8** zu den Triazenoxiden **12** verläuft dagegen anscheinend nicht nach *Weg a* von *Schema 6*, denn Bleitetraacetat-Oxydation von 1,1-Dimethylhydrazin (**11b**) in Gegenwart von Nitrosobenzol (**8a**), d.h. unter den mit dem Hydrazin **13** zu **14a** führenden Bedingungen, ergab kein Triazenoxid **12b**, sondern nur 40% 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**30**) als ein typisches Folgeprodukt des intermediären Dimethylamino-nitrens (**29**) [42] (s. *Schema 8*), das sich offensichtlich nicht an die Nitrosoverbindung **8a** addiert. Wir sehen stattdessen für die Bildung von **12** aus **11** und **8** den *Weg b* von *Schema 6* als wahrscheinlicher an, und zwar in der *Variante b.1*, denn Versuche, das als Zwischenprodukt der *Variante b.2* postulierte 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen (**21**, $R = \text{H}$) durch Nitrosobenzol,

Schema 8



Quecksilberoxid oder auch *m*-Chlorperbenzoesäure (vgl. [43]) zum Triazenoxid **12b** zu oxydieren, blieben ohne Erfolg. Gegen *Weg a* spricht auch die Tatsache, dass weder beim Einsatz von drei Mol-Äquiv. Nitrosoverbindung **8** noch in Gegenwart von Quecksilberoxid die den jeweils eingesetzten Hydrazinen **11** entsprechenden 2-Tetrazene unter den Produkten beobachtet wurden. Bei der Reaktion von **8f** mit 1,1-Diphenylhydrazin (**11a**) wurde das nicht ins Produkt **12d** eingebaute Hydrazin **11a** unverändert zurückgewonnen.

4. Photochemische (Z/E)-Isomerisierung und Fragmentierung von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden 14. - 4.1. *(Z/E)-Isomerisierung.* N,N-Mehrfachbindungen können in einer Reihe von Fällen photochemisch aus der thermodynamisch stabileren Konfiguration in ein photostationäres Gleichgewicht mit der thermodynamisch weniger stabilen Konfiguration gebracht werden (z. B. Azoverbindungen **4** [44] oder Diazenoxide **19** [45]). Es interessierte uns, ob sich die (*Z*)-konfigurierten 2-Imidodiazen-1-oxide **14** ebenfalls photochemisch isomerisieren lassen. Bestrahlen der (*Z*)-Diazenoxide **14a**, **14b**, **14d**, **14e** und **14f** in Dichlormethan mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Pyrexglasfilter ergab nach 30–60 Min. ein Gemisch, dessen ¹H-NMR.-Spektrum neben den Signalen der Ausgangsverbindungen diejenigen einer neuen Verbindung zeigte. Das Verhältnis jeweils ausgewählter Signale I der Ausgangsverbindungen **14b**, **14d**, **14e** und **14f** zu entsprechenden neuen Signalen II mit gleicher Multiplizität und ähnlicher chemischer Verschiebung blieb auch nach längerer Bestrahlung (bis zu 300 Min.) konstant (s. *Tab. 4*)¹³. Wir interpretieren die bei der Bestrahlung neu auftretenden ¹H-NMR.-Signale II als solche von (*E*)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden **31**, so dass das nach etwa 60 Min. Bestrahlungsdauer konstante Intensitätsverhältnis der Signale I/II dem photochemischen Gleichgewicht der (*Z*)- und (*E*)-Isomeren **14/31** entsprechen würde (s. *Schema 9*). Diese Interpretation basiert auf der Isolierung der (*E*)-Isomeren **31a** und **31b**, wobei **31b** das Methylsignal im ¹H-NMR.-Spektrum bei der chemischen Verschiebung des Signals II aufweist (s. *Tab. 4*). Die (*E*)-Isomeren **31d**, **31e** und **31f** konnten chromatographisch nicht von ihren (*Z*)-Isomeren **14d**, **14e** bzw. **14f** getrennt werden; die ¹H-NMR.-Spektren der Chromatographiefraktionen weisen jeweils die Signale I und II im gleichen Intensitätsverhältnis wie im Photoprodukt auf (s. *Tab. 4*). Die Gemische **14d/31d** und **14e/31e** zeigen gegenüber den reinen (*Z*)-Isomeren eine Verringerung der Protonensignale bei > 8,0 ppm (H_a von **14d** bzw. **14e** sowie H_b von **14e** bzw. **31e**) relativ zu derjenigen der übrigen aromatischen Protonen bei < 8,0 ppm (H_a von **31d** bzw. **31e** sowie H_b von **14d** und **31d**)⁸; die Gemische haben dieselbe Elementarzusammensetzung wie die reinen (*Z*)-Isomeren **14d**, **14e** bzw. **14f**, und die UV.-Spektren weichen einzig in einer abgeschwächten Intensität des langwelligen Maximums und der Schulter bei ca. 240 nm ($\epsilon \approx 15000$; charakteristisch für (*Z*)-Isomere) ab (vgl. *Tab. 1* und 5).

¹³) Bei der Bestrahlung von **14a** liess sich die Photoreaktion nicht einfach ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgen, da die Phenylprotonen und die des Phthalimidorestes nur als komplexe Multiplette registriert werden. Daher wurde bei **14a** die Bestrahlung nach 60 Min. abgebrochen, in der Annahme, dass nach dieser Zeit wie bei den anderen Beispielen ein photostationäres System vorliege (vgl. *Tab. 4*).

Tabelle 4. Bestrahlung von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden **14** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Pyrexglasfilter (s. Schema 9)¹³

Ausgangs- verbindung	¹ H-NMR.-Referenz- signal I in der Ausgangsverbindung ^{a)}	¹ H-NMR.-Vergleichs- signal II des Produkts 31^a)	Intensitätsverhältnis der Signale I:II nach Bestrahlung während			
			30 Min.	60 Min.	150 Min.	300 Min.
14b	2,48/s (CH ₃ -Ar)	2,29/s (CH ₃ -Ar)	81:19	80:20	80:20	80:20
14d	3,04/s ((CH ₃) ₂ N)	2,89/s ((CH ₃) ₂ N)	90:10	88:12	87:13	87:13
14e	3,93/s (CH ₃ O)	3,80/s (CH ₃ O)	91:9	86:14	79:21	80:20
14f	1,72/s ((CH ₃) ₃ C)	1,68/s ((CH ₃) ₃ C)	82:18	78:22	78:22	- ^{b)}

a) Bei 60 MHz, in CDCl₃: δ in ppm/Multiplizität (Interpretation).

b) Bei der Bestrahlung von **14f** erscheint etwas langsamer als das Signal II (1,68 ppm) ein weiteres Signal III (1,50 ppm), dessen relative Intensität kontinuierlich mit fortschreitender Bestrahlung zunimmt. Nach 300 Min. Bestrahlung war im ¹H-NMR.-Spektrum des Photorohproduktes nur noch das Signal III und keine Signale I und II im Bereich von 2,0–1,0 ppm vorhanden. Isolierung eines Photoproduktes mit dem Signal III gelang jedoch nicht, so dass keine Aussage über dessen Konstitution möglich ist.

Diese Befunde sind im Einklang mit (Z/E)-Isomerengemischen, wenn die folgenden Eigenschaften der beiden reinen (E)-Isomeren **31a** und **31b** als charakteristisch für (E)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide betrachtet werden können (s. Tab. 5): 1) die UV.-Spektren von **31a** und **31b** haben den gleichen Habitus wie diejenigen von **14a** bzw. **14b** (vgl. Tab. 1), jedoch keine Schulter bei ca. 240 nm und geringere Intensität, da in den (E)-Isomeren die für maximale Konjugation erforderliche Koplanarität der Arylreste an N(1) mit der Diazenoxid-Funktion nicht mehr voll gewährleistet ist (vgl. die analogen UV.-Effekte bei (Z)- und (E)-1,2-Diaryldiazenoxiden **19** (R = Aryl) [46]); 2) die den *o*-Protonen der Arylreste an N(1) der (Z)-Isomeren **14a** und **14b** zugeordneten ¹H-NMR.-Signale bei > 8,0 ppm (vgl. Kap. 3.1) sind bei den (E)-Isomeren **31a** und **31b** nach höherem Feld (< 7,5 ppm) verschoben¹⁴⁾.

Tabelle 5. (E)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide **31a** und **31b** aus photochemischer Stereoisomerisierung der entsprechenden (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14a** bzw. **14b** (s. Schema 9).

Produkt	R	Ausbeute	Smp.	UV. ^{a)}	¹ H-NMR. ^{b)}
31a	C ₆ H ₅	15%	171–175°	288/5400 ^{c)} 226/29000	7,8–7,5/symm. m, 4 H ^{d)} 7,5–7,2/m, 5 H ^{e)}
31b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	13%	205–206°	279/7800 ^{c)} 225/28600	7,9–7,6/symm. m, 4 H ^{d)} 7,27/d, J = 8,5, 2 H ^{f)} 7,05/d, J = 8,5, 2 H ^{f)} 2,29/s, 3 H ^{g)}

a) In C₂H₅OH: nm/ε.

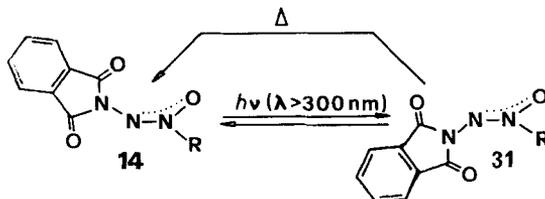
b) Bei 60 MHz, in CDCl₃: δ in ppm/Multiplizität, Kopplungskonstante *J* in Hz, Anzahl H-Atome (Interpretation).

c) Schulter. d) Phthal-H. e) H_a, H_b und H_c^{g)}. f) H_a oder H_b^{g)}. g) CH₃-Aryl.

¹⁴⁾ Vergleiche die analogen Befunde bei (Z)- und (E)-1,2-Diaryldiazenoxiden **19** (R = Aryl) [32] sowie bei (1Z,2E)- und (1E,2Z)-1-Phthalimido-2,3-diaryl-aziminen **5** (R = Aryl) [7].

Dass es sich bei **31a** und **31b** um die thermodynamisch weniger stabilen (*E*)-Isomeren von **14a** bzw. **14b** handelt, folgt auch daraus, dass sich das (*E*)-Isomere **31b** ins photostationäre Gleichgewicht mit dem (*Z*)-Isomeren **14b** bringen (**14b/31b** = 80:20 gemäss ¹H-NMR.) und dass sich das (*E*)-Isomere **31a** thermisch in das (*Z*)-Isomere **14a** zurückisomerisieren liess (s. *Schema 9*) (allerdings unter recht energiereichen Bedingungen (15 Std. in *p*-Xylol bei 138°), unter denen ausserdem z. T. thermische Zersetzung in Phthalimid und *N*-Phenylphthalimid stattfand (vgl. Kap. 5)).

Schema 9



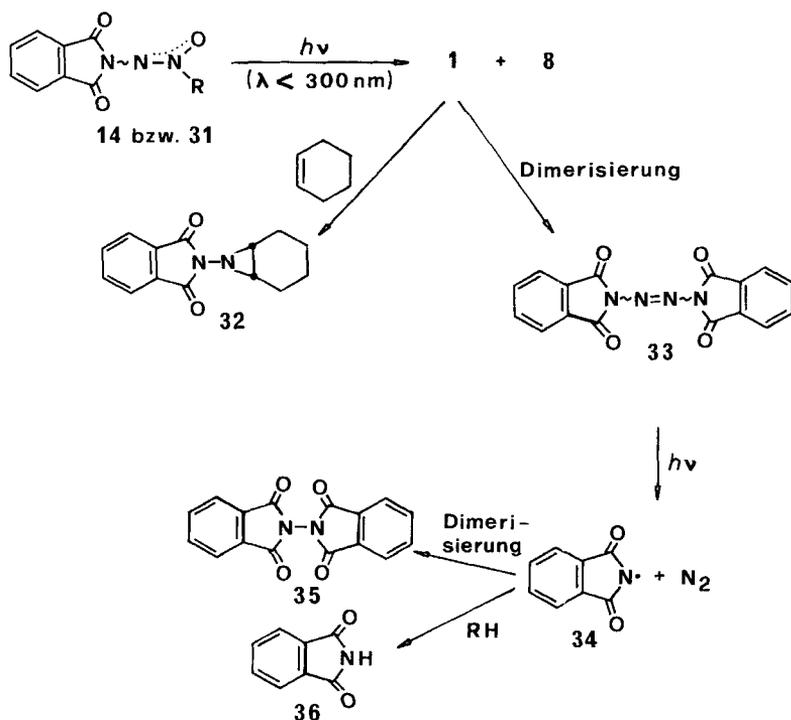
a R = C₆H₅ b R = *p*-CH₃C₆H₄ d R = *p*-(CH₃)₂NC₆H₄ e R = *p*-CH₃O₂CC₆H₄
 f R = (CH₃)₃C

4.2. *Photofragmentierung*. Bei der präparativen photochemischen (*Z/E*)-Isomerisierung von **14a** und **14b** (s. *Schema 9*) bei Wellenlängen von > 300 nm (Pyrexglasfilter) entstanden ausser dem (*E*)-Isomeren **31a** bzw. **31b** jeweils noch geringe Mengen der entsprechenden Nitrosoverbindung **8a** bzw. **8b**. Dies dürfte die Folge einer Photofragmentierung der 2-Phthalimido-diazeno-1-oxide **14** und/oder **31** in das Nitren **1** und seinen Additionspartner **8** (s. *Schema 10*) sein¹⁵, einer Reaktion, die bei Bestrahlung mit kürzerwelligem UV.-Licht dominant werden sollte (Anregung des Phthalimidochromophors⁹). Tatsächlich ergab die Bestrahlung von **14a** mit der gleichen Quecksilber-Hochdrucklampe wie bei der Stereoisomerisierung (s. Kap. 4.1), jedoch durch ein Quarzglasfilter, 40% Nitrosobenzol (**8a**), 35% Phthalimid (**36**) und 18% *N*-Phthalimido-phthalimid (**35**, s. *Schema 10*). Die letzteren zwei sind typische Folgeprodukte des photolytisch erzeugten Phthalimidonitrens (**1**) [8] und gehen vermutlich auf Photozersetzung von intermediärem 1,4-Bis(phthaloyl)-2-tetrazen (**33**; Dimeres von **1**) in N₂ und das Phthalimido-Radikal (**34**) zurück. Das Radikal **34** kann sich entweder durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel bzw. Substrat zu Phthalimid (**36**) oder durch Radikalrekombination zum Imidoimid **35** stabilisieren (vgl. [47] zur analogen Photozersetzung anderer 2-Tetrazene).

Erfolgte die kürzerwellige UV.-Photolyse des Diazenoxids **14a** in Gegenwart von Cyclohexen, so liess sich das Nitren **1** in 60% Ausbeute durch Bildung des bekannten Aziridins **32** [9] abfangen (s. *Schema 10*), wobei zugleich die Ausbeuten an **35** und **36** auf 2 bzw. 6% sanken.

¹⁵) Vergleiche die analoge Photofragmentierung mit kurzwelligem UV.-Licht bei 1-Phthalimido-aziminen **5** [8] und bei *N*-Phthalimido-sulfoximiden **7** [9].

Schema 10

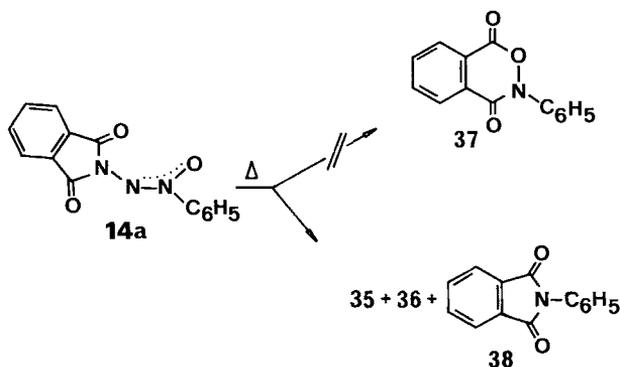


Beim aliphatisch substituierten 2-Phthalimido-diazen-1-oxid **14f** fand schon mit längerwelligem UV.-Licht (Pyrexglasfilter) ausser der (*Z/E*)-Isomerisierung in nur wenig langsamerer Reaktion Photofragmentierung statt (s. Tab. 4), als deren Resultat wir *N*-Phthalimido-phthalimid (**35**) und Phthalimid (**36**) isolierten. Über das Schicksal des vermutlich im Primärschritt der Photofragmentierung abgespaltenen 1,1-Dimethyl-1-nitrosoäthans (**8f**) können wir nach unseren Beobachtungen keine Aussagen machen. Die Koizidenz von (*Z/E*)-Isomerisierung und Photofragmentierung beim aliphatisch substituierten **14f** hat ihre Ursache darin, dass dessen längstwellige UV.-Absorption (Schulter bei 291 nm) von beiden Chromophoren der Molekel herrührt (vgl. Kap. 2), dem (*Z/E*)-Isomerisierung ermöglichenden Diazenoxid- und dem Fragmentierung verursachenden Phthalimidochromophor.

5. Thermische Fragmentierung von (*Z*)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (14a). - Die bisherige Diskussion hatte eine Anzahl spektroskopischer (UV., ¹H-NMR. und MS.) und chemischer (Bildungsreaktion, (*Z/E*)-Isomerisierung sowie Photofragmentierung) Gemeinsamkeiten zwischen den 2-Phthalimido-diazen-1-oxiden **14** bzw. **31** und den 1-Phthalimido-aziminen **5** aufgezeigt. Wir fragten uns daher, ob sich diese beiden phthalimidosubstituierten 1,3-Dipole auch unter Thermolysebedingungen analog verhalten, d. h. (*Z*)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** sollten sich zu *N*-Aryl- bzw. *N*-Alkyl-*N,O*-phthaloylhydroxylaminen **37** frag-

mentieren (vgl. [6] [8] für die Thermolyse von 1-Phthalimido-aziminen **5** zu *N,N'*-Phthaloylhydrazinen). Die energische Thermolyse des phenylsubstituierten **14a** (22 Std. in Decalin bei 187°) ergab aber 41% Phthalimid (**36**), 10% *N*-Phthalimido-phthalimid (**35**) sowie 25% *N*-Phenylphthalimid (**38**; s. *Schema 11*). Diese Produkte lassen sich als Folgeprodukte intermediärer Phenyl- bzw. Phthalimido-Radikale (**34**) (vgl. Kap. 4.2) erklären, die durch (nicht nachgewiesene) Abspaltung von N₂O aus **14a** entstehen könnten. Das Hydroxylaminderivat **37** wurde vermutlich deshalb nicht gebildet, weil das semipolar gebundene O-Atom in **14** weniger nukleophil sein dürfte als das endständige N-Atom (N(3)) in den Aziminen **5**, wo die thermische Fragmentierung zu *N,N'*-Phthaloylhydrazinen durch einen nukleophilen Angriff von N(3) an einer der Imidcarbonylgruppen eingeleitet wird [6] [8].

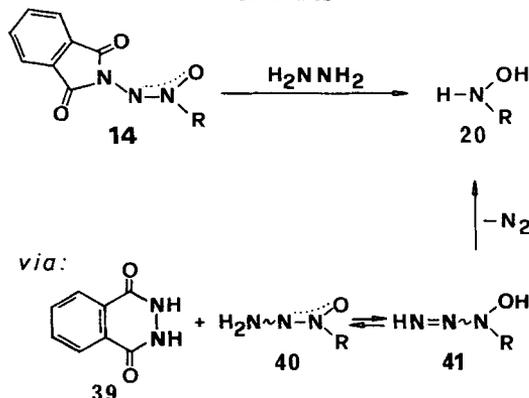
Schema 11



6. Hydrazinolyse der (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14.** – Die Imidcarbonylgruppen der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** sind zwar einem intramolekularen nukleophilen Angriff nicht zugänglich (s. Kap. 5), vielleicht reagieren sie aber intermolekular mit einem Nukleophil. Das zur Öffnung von Imidringen im Sinne der zweiten Stufe von *Gabriel*-Synthesen von primären Aminen [48] gebräuchliche Hydrazin bot sich als Reagens an. Durch Hydrazinolyse nach *Eschenmoser et al.* [4] entstand aus **14a**, **14b** sowie **14f** unter Gasentwicklung neben *N,N'*-Phthaloylhydrazin (**39**), anstelle des erwarteten und vermutlich auch als Primärprodukt intermediär auftretenden monosubstituierten Triazen-1-oxids **40**, in hohen Ausbeuten (> 95%) ein *N*-substituiertes Hydroxylamin **20**. Die Bildung von **20** lässt sich über eine Tautomerisierung von **40** zu einem Triazen-1-ol **41** erklären, dessen monosubstituierte Diazen-Teilstruktur dafür prädestiniert ist, N₂ zu verlieren (vgl. [49]) und so das Hydroxylamin **20** zu liefern (s. *Schema 12*). Die (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxide **14** stellen somit kristalline und beliebig lang haltbare Derivate der nur begrenzt lagerfähigen Hydroxylamine **20** dar.

Wir danken Prof. Dr. A.S. Dreiding für materielle Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und für stimulierende Diskussion der strukturellen und mechanistischen Fragestellungen.

Schema 12



Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Siehe [7].

2. Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (13) in Gegenwart aromatischer Nitrosoverbindungen 8 (R = Aryl)¹⁶. - *Allgemeines Vorgehen.* Die Suspension von 3,24 g (20 mmol) 13, 13,8 g (0,1 mol) K₂CO₃¹⁶) und 20 mmol Nitrosoverbindung 8 (R = Aryl) in 300 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. unter Rühren innert 30 Min. mit einer Lösung von 10,2 g (20 mmol) Pb(OAc)₄ (87 ± 3proz.) in 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren wurde filtriert, der Filtrerrückstand 3mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen und die CH₂Cl₂-Phase bei 20°/18 Torr auf ca. 50 ml eingengt. Dieses Konzentrat wurde durch 30 g Kieselgel filtriert unter Nachwaschen mit ca. 250 ml CH₂Cl₂, bis das Produkt nach DC. vollständig eluiert war. Eindampfen des Eluates bei 60°/12 Torr lieferte ein in den meisten Fällen schon ¹H-NMR.-spektroskopisch reines Rohprodukt, das durch Umkristallisieren aus 96proz. Äthylalkohol analytisch reine (*Z*)-1-Aryl-2-phthalimido-diazen-1-oxide 14 (R = Aryl) lieferte. Weiteres Eluieren ergab jeweils 5–10% Phthalimid (36) (vgl. [1]), identifiziert durch Misch-Smp. und IR.-Vergleich mit einem authentischen Präparat.

2.1. *Reaktion mit Nitrosobenzol (8a)* lieferte 5,02 g (94%) (*Z*)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (14a) in farblosen Nadeln, Smp. 162–164° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 285/13000; 238/16650 S; 222/33100. - IR. (KBr): 3040w; 3020w; 1782m und 1730s (Imid-CO); 1609m; 1485s; 1469m; 1441m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,35–8,05/m, 2 H (2 H_a); 8,0–7,6/m, 4 H (Phthal-H); 7,6–7,3/m, 3 H (2 H_b und H_c). - MS.: 267/2 (M); 147/6 (C₈H₅NO₂); 107/4 (C₆H₅NO); 105/10; 104/100 (C₇H₄O); 91/43 (C₆H₅N); 77/18 (C₆H₅); 76/41 (C₆H₄).

C₁₄H₉N₃O₃ (267,25) Ber. C 62,92 H 3,39 N 15,72% Gef. C 63,29 H 3,63 N 15,82%

2.2. *Reaktion mit p-Nitrosotoluol (8b)* lieferte 5,10 g (91%) (*Z*)-2-Phthalimido-1-p-tolyl-diazen-1-oxid (14b) in farblosen, derben Rhomben, Smp. 158–163° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 290/16200; 240/12100 S; 230/34400. - IR. (KBr): 3040w; 2930w; 1782m und 1733s (Imid-CO); 1602m; 1498m; 1470s; 1455m; 1408w. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,23/d mit Feinstruktur, J = 8,5, 2 H (2 H_a); 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 7,36/d mit Feinstruktur, J = 8,5, 2 H (2 H_b); 2,48/s, 3 H (CH₃-Aryl). - MS.: 281/0,5 (M); 132/5 (C₈H₄O₂); 121/5 (CH₃C₆H₄NO); 105/36 (CH₃C₆H₄N[?]); 104/100 (C₇H₄O); 91/20 (C₇H₇); 76/54 (C₆H₄).

C₁₅H₁₁N₃O₃ (281,27) Ber. C 64,05 H 3,94 N 14,94% Gef. C 63,84 H 3,96 N 15,07%

¹⁶) Der Zusatz von K₂CO₃ diente der Neutralisierung der dem käuflichen Pb(OAc)₄ anhaftenden und bei dessen Reduktion frei werdenden Essigsäure und erleichterte dadurch die Abtrennung des in Essigsäure löslichen Pb(OAc)₂ von den in CH₂Cl₂ löslichen Produkten.

2.3. *Reaktion mit o-Nitrosotoluol (8c)* lieferte 4,90 g (87%) (*Z*)-2-Phthalimido-1-o-tolyl-diazen-1-oxid (**14c**) in feinen, farblosen Nadelchen, Smp. 146–147°. – UV. (C₂H₅OH): 273/8600; 240/13770 S; 219/35100. – IR. (KBr): 3065w; 2930w; 1784m und 1730s (Imid-CO); 1610m; 1488m; 1465s; 1430m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0–7,6/m, 5 H (Phthal-H und H_a); 7,5–7,2/m, 3 H (2 H_b und H_c); 2,52/s, 3 H (CH₃-Aryl). – MS.: 281/0,2 (M); 132/6 (C₈H₄O₂); 121/1 (CH₃C₆H₄NO); 105/19 (CH₃C₆H₄N?); 104/100 (C₇H₄O); 91/8 (C₇H₇); 76/34 (C₆H₄).

C₁₅H₁₁N₃O₃ (281,27) Ber. C 64,05 H 3,94 N 14,94% Gef. C 63,82 H 3,97 N 14,95%

2.4. *Reaktion mit p-Dimethylamino-nitrosobenzol (8d)* lieferte 5,70 g (92%) (*Z*)-1-(p-Dimethylamino-phenyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**14d**) in gelben Nadelchen (kristallisiert aus Essigsäure-äthylester), Smp. 204–205° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): 396/19050; 313/4950 S; 292/5000; 240/18850 S; 220/36400. – IR. (KBr): 3010w; 2920w; 1782m und 1832s (Imid-CO); 1608m; 1584m; 1521m; 1468m; 1449m; 1424m; 1410m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,11/d mit Feinstruktur, J = 8,5, 2 H (2 H_a); 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 6,59/d mit Feinstruktur, J = 8,5, 2 H (2 H_b); 3,04/s, 6 H ((CH₃)₂N). – MS.: 311/4 (M+H); 310/20 (M); 237/7; 190/9; 167/11; 150/33 ((CH₃)₂NC₆H₄NO); 147/13 (C₈H₅NO₂); 134/100 ((CH₃)₂NC₆H₄N); 133/49; 120/41 ((CH₃)₂NC₆H₄); 119/30; 105/20; 104/88 (C₇H₄O); 76/48 (C₆H₄).

C₁₆H₁₄N₄O₃ (310,32) Ber. C 61,93 H 4,55 N 18,06% Gef. C 61,55 H 4,56 N 18,18%

2.5. *Reaktion mit p-Methoxycarbonyl-nitrosobenzol (8e)* lieferte 5,53 g (85%) (*Z*)-1-(p-Methoxycarbonyl-phenyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**14e**) in feinen, farblosen Nadeln, Smp. 178–181° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): 283/16100; 271/16000 S; 240/15950 S; 281/31650. – IR. (KBr): 3050w; 3010w; 2960w; 1781m und 1740s und 1735s (Imid- und Ester-CO); 1605m; 1471s; 1460m; 1450m; 1435m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,5–8,1/m, 4 H (2 H_a und 2 H_b); 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 3,93/s, 3 H (CH₃O). – MS.: 325/0,5 (M); 165/1 (CH₃O₂CC₆H₄NO); 149/20 (CH₃O₂CC₆H₄N); 135/3 (CH₃O₂CC₆H₄); 132/13 (C₈H₄O₂); 105/8; 104/100 (C₇H₄O); 76/39 (C₆H₄).

C₁₆H₁₁N₃O₅ (325,28) Ber. C 59,08 H 3,41 N 12,92% Gef. C 58,84 H 3,29 N 13,03%

3. Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**13**) in Gegenwart von aliphatischen Nitrosoverbindungen **8**

(**R** = Alkyl). – 3.1. *Reaktion mit 1,1-Dimethyl-nitrosoäthan (8f)*. Die Suspension von 1,62 g (10 mmol) **13**, 6,9 g (50 mmol) K₂CO₃¹⁶) und 870 mg (10 mmol) **8f**, bereitet nach [50], in 150 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. unter Rühren innerhalb 40 Min. mit einer Lösung von 5,10 g (10 mmol) Pb(OAc)₄ (87 ± 3proz.) in 50 ml CH₂Cl₂ versetzt (Farbumschlag von blau-grün nach gelb-grünlich). Nach weiteren 15 Min. wurde filtriert, der Rückstand 4mal mit je 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat mit den Waschlaugen nach Einengen auf ca. 40 ml über 15 g Kieselgel filtriert. Eluieren mit 250 ml CH₂Cl₂ (DC.-Kontrolle) ergab nach Eindampfen bei 40°/12 Torr und Trocknen bei RT./0,02 Torr 1,93 g (79%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines (*Z*)-1-(1,1-Dimethyläthyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**14f**) als farbloses Öl, das sehr langsam (3 Monate) zu farblosen Prismen, Smp. 73–79°, erstarrte. – UV. (C₂H₅OH): 291/2640 S; 259/6680 S; 240/14400 S; 218/33240. – IR. (KBr): 2995m; 1784m und 1730s (Imid-CO); 1610w; 1465m; 1400w. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0–7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 1,72/s, 9 H ((CH₃)₃C). – MS.: 247/2 (M); 217/17 (M–NO?); 191/10; 161/5; 148/30 (C₈H₆NO₂); 147/15 (C₈H₅NO₂); 132/5 (C₈H₄O₂); 130/12; 122/10; 105/30; 104/84 (C₇H₄O); 76/56 (C₆H₄); 57/100 ((CH₃)₃C).

C₁₂H₁₃N₃O₃ (247,25) Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00% Gef. C 58,20 H 5,23 N 16,79%

3.2. *Reaktion mit dimerem Nitrosocyclohexan (8g)₂*. Die Suspension von 324 mg (2,0 mmol) **13**, 1,38 g (10 mmol) K₂CO₃¹⁶) und 226 mg (1,0 mmol) **(8g)₂**, bereitet nach [50], in 30 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. unter Rühren innert 10 Min. mit der Lösung von 1,02 g (2,0 mmol) Pb(OAc)₄ (87 ± 3proz.) in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach weiteren 60 Min. wurde filtriert, der Rückstand 3mal mit je 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat eingedampft. Chromatographie an 50 g Kieselgel mit 800 ml CH₂Cl₂/Essigester 9:1 und dann 500 ml CH₂Cl₂/Essigester 4:1 ergab nach 100 ml Vorlauf aus einer ersten Fraktion (150 ml) nach Kristallisation aus C₂H₅OH 205 mg (95%) zurückgewonnenes **(8g)₂**, Smp. 117–118° ([51]: 120°). Die folgenden Fraktionen enthielten 250 mg (85%) *Phthalimid* (**36**; vgl. [1]), Smp. 230–231° ([52]: 238°). – IR. (KBr): identisch mit dem einer authentischen Probe.

3.3. *Reaktion von thermisch monomerisiertem Nitrosocyclohexan (8g)*. Die Suspension von 324 mg (2,0 mmol) **13**, 1,38 g (10 mmol) K₂CO₃¹⁶) und 226 mg (1,0 mmol) **(8g)₂** in 20 ml 1,2-Dichloräthan

wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei das dimere (**8g**)₂ in monomeres **8g** dissoziierte [21], und tropfenweise innert 60 Min. mit der Lösung von 1,02 g (2,0 mmol) Pb(OAc)₄ (87 ± 3proz.) in 10 ml 1,2-Dichloräthan versetzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde wie unter 3.2 aufgearbeitet. Chromatographie an 50 g Kieselgel mit 400 ml CH₂Cl₂ und dann 500 ml CH₂Cl₂/Essigester 4:1 ergab nach 120 ml Vorlauf 3 Fraktionen a)-c) (DC.): a) aus 170 ml schwach gelbem Eluat nach Eindampfen bei 30°/15 Torr und Kristallisation aus 96proz. Äthylalkohol 99 mg (18%) (Z)-1-Cyclohexyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**14g**) in farblosen Nadelchen, Smp. 109–110°. - UV. (C₂H₅OH): 297/2580 S; 260/7520 S; 240/15270 S; 223/29100. - IR. (KBr): 2955m; 2858m; 1786m und 1737s (Imid-CO); 1614w; 1491m; 1468m; 1450m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 4,9-4,4/m, 1 H (H-C-N(O)); 2,5-1,2/m, 10 H (5 CH₂). - MS.: 273/1 (M); 256/2 (M-O); 243/2 (M-NO); 160/52 (C₈H₄N₂O₂); 147/100 (C₈H₅NO₂); 104/20 (C₇H₄O); 89/25; 76/6 (C₆H₄).

C₁₄H₁₅N₃O₃ (273,30) Ber. C 61,53 H 5,53 N 15,38% Gef. C 61,80 H 5,57 N 15,09%

b) Aus 220 ml farblosem Eluat nach Eindampfen bei 30°/15-0,01 Torr 143 mg (63%) zurückgewonnenes (**8g**)₂, Smp. 108-116°. - IR. (KBr) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): identisch mit authentischem (**8g**)₂.

c) Aus 350 ml schwach bräunlichem Eluat 132 mg (45%) **36**, Smp. 228-233° (s. 3.2).

4. Addition von thermisch erzeugtem Phthalimido-nitren (1) an thermisch monomerisiertes Nitrosocyclohexan (8g). - Die Lösung von 320 mg (1,0 mmol) 1a-Acetyl-1-phthalimido-1a,6b-dihydro-1H-benzofuro[2,3-b]azirin (**27**), bereitet nach [19], und 113 mg (0,5 mmol) (**8g**)₂ in 5 ml 1,2-Dichloräthan wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde das Gemisch mittels präp. DC. (mit CH₂Cl₂) in die Zonen a) und b) getrennt.

Zone a. Bei Rf 0,4-0,5 212 mg schwach gelbes Öl, aus dem nach Versetzen mit wenig Äther 45 mg (16%) und nach teilweisem Einengen weitere 20 mg (7%) **14g** in farblosen Nadelchen, Smp. 102-106°, kristallisierten. - IR. (KBr) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): identisch mit dem in 3.3 beschriebenen **14g**. Erneute präp. DC. (Eluieren mit Hexan/Aceton 3:1) des Rückstands der Mutterlauge ergab aus einer Hauptzone (Rf 0,3) nach Kugelrohrdestillation bei 150°/15 Torr 76 mg (48%) 2-Acetylbenzofuran (**28**), Smp. 73-75° ([53]: 75-76°). - IR. (CHCl₃) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): identisch mit authentischem **28**, bereitet nach [53].

Zone b. Bei Rf 0,3-0,4 155 mg bräunliches Öl, aus dem nach Benetzen mit Äther 79 mg (70%) zurückgewonnenes (**8g**)₂ kristallisierten, Smp. 106-114° (s. 3.3).

5. Versuche zur Kondensation von N-Aminophthalimid (13) mit Nitrosobenzol (8a). - 5.1. *Mit 3 Mol-Äquiv. 8a.* Suspensionen bzw. Lösungen von jeweils 324 mg (2,0 mmol) **13** und 642 mg (6,0 mmol) **8a** in je 20 ml CH₂Cl₂, C₂H₅OH oder Dioxan wurden bei 0-10° vereinigt, 2 Std. bei dieser Temp. belassen und dann noch 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Verfolgen der Reaktion im DC. ergab in keinem Fall Anzeichen der Bildung von **14a** (s. 2.1). Nach Abkühlen auf RT. und Eindampfen wurde das Rohprodukt an 30 g Kieselgel mit 150 ml CH₂Cl₂, 100 ml CH₂Cl₂/Essigester 9:1 und 300 ml CH₂Cl₂/Essigester 7:3 chromatographiert und ergab nach dem Eluieren farbiger, nicht weiter untersuchter Zersetzungsprodukte von **8a** jeweils 310 ± 5 mg (96 ± 2%) unverändertes **13**, Smp. 195-197° ([54]: 198-200°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **13**.

5.2. *Mit Quecksilberoxid.* Suspensionen von jeweils 324 mg (2,0 mmol) **13**, 214 mg (2,0 mmol) **8a** und 433 mg (2,0 mmol) gelbem Quecksilberoxid in jeweils 30 ml CH₂Cl₂, C₂H₅OH oder Dioxan wurden bei RT. 24 Std. gerührt. DC. der Gemische ergaben keine Anzeichen der Bildung von **14a** (s. 2.1). Filtration, Eindampfen des Filtrates und Chromatographie des braunen Rückstands wie in 5.1 lieferten jeweils 295 ± 10 mg (91 ± 3%) unverändertes **13** (s. 5.1).

6. Kondensation der 1,1-disubstituierten Hydrazine 11 mit den Nitroverbindungen 8. - 6.1. *Herstellung von (Z)-1,3,3-Triphenyltriazen-1-oxid (12a).* In Abänderung einer Vorschrift von *Bamberger* [16] wurde die Lösung von 3,46 g (32,4 mmol) **8a** in 150 ml 96proz. Äthylalkohol bei -5° unter Rühren innert 15 Min. mit der Lösung von 1,98 g (10,8 mmol) 1,1-Diphenylhydrazin (**11a**) in 75 ml 96proz. Äthylalkohol versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei -5° wurde langsam erwärmt, wobei die Farbe der Lösung bei +5° von grün nach gelb umschlug und **12a** sich in gelben Nadelchen abzuschneiden begann. Filtrieren bei +10° und Waschen des Rückstands mit wenig kaltem C₂H₅OH ergaben 1,69 g (54%) IR.-spektroskopisch reines **12a**, Smp. 126-128°. Nach Einengen des Filtrates auf ca. 100 ml und

Stehenlassen bei -5° kristallisierten weitere 723 mg (23%) IR-spektroskopisch reines **12a**, Smp. 126–128°. Das Filtrat der zweiten Beute wurde bei 30°/11 Torr eingedampft und der ölige Rückstand an 150 g Kieselgel mit 500 ml Hexan/ CH_2Cl_2 1:1 und dann mit 500 ml CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach 150 ml farblosem Vorlauf wurden 3 Fraktionen (*a-c*) isoliert: *Fraktion a.* Aus 500 ml hellgelbem Eluat 1,81 g (85%) (*Z*)-1,2-Diphenyldiazinoxid (**19**, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), Smp. 34–35° ([52]: 36°). – IR. (CCl_4) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **19** ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$). *Fraktion b.* Aus 20 ml orange-gelbem Eluat 93 mg gelbes Öl, das nach DC. weiteres **19** ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), etwas **12a** und andere, nicht identifizierte Produkte enthielt. *Fraktion c.* Aus 150 ml tiefgelbem Eluat 350 mg (12%) IR-spektroskopisch reines **12a** in gelben Nadeln, Smp. 122–125°.

Kristallisation der drei Beuten des rohen **12a** (2,76 g = 88%) aus 200 ml Petroläther (60–80°) ergab 2,30 g (74%) analytisch reines **12a** in feinen gelben Nadeln, Smp. 128–129° ([15] [16]: 129°) und aus der eingeeengten Mutterlauge weitere 160 mg (5%) **12a**, Smp. 127–128°. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 370/11850; 260/12270 S; 239/15700. – IR. (KBr): 3100w; 3050w; 1590m; 1482s; 1467s; 1452m; 1420s. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 8,3–8,0/m, 2 H (2H_a); 7,7–7,0/m, 13 H (2H_b , H_c und 2mal 5 Phenyl-H). – MS.: 289/5 (*M*); 192/8; 169/8; 168/13; 167/13; 105/80; 77/100 (C_6H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (289,15) Ber. C 74,72 H 5,23 N 14,52% Gef. C 74,78 H 5,20 N 14,39%

6.2. *Herstellung von (Z)-3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen-1-oxid (12b).* In Abänderung einer Vorschrift von Miesel [18] wurde die Lösung von 9,36 g (90 mmol) **8a** in 150 ml 96proz. Äthylalkohol bei -5° unter Rühren mit der Lösung von 1,80 g (30 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin (**11b**) in 40 ml 96proz. Äthylalkohol versetzt und nach 45 Min. bei -5° langsam auf RT. gebracht (Farbumschlag bei ca. 0° von grün nach gelb). Das nach Eindampfen bei 25°/11 Torr zurückbleibende bräunliche Öl wurde an 150 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert und ergab nach 100 ml Vorlauf 2 Fraktionen (*a* und *b*). *Fraktion a.* Aus 300 ml hellgelbem Eluat 5,45 g (93%) **19** ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), Smp. 34–35° (s. 6.1). *Fraktion b.* Aus 700 ml schwach gelbem Eluat 3,74 g (75%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **12b** als orangefarbenes Öl, das nach Kugelrohrdestillation bei 100°/0,1 Torr 3,66 g (74%) analytisch reines **12b** als gelbes Öl lieferte. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 326/8770; 227/8200. – IR. (CCl_4): 3080w; 3010w; 2970m; 2903m; 2865m; 2832m; 2800w; 1595m; 1488m; 1478s; 1438m. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 8,2–7,9/m, 2 H (2H_a); 7,6–7,3/m, 3 H (2H_b und H_c); 3,15/s, 6 H ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CD_2Cl_2 bei -50°): 8,15–7,95/m, 2 H (2H_a); 7,6–7,4/m, 3 H (2H_b und H_c); 3,09/s, 6 H ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$). – MS.: 165/4 (*M*); 107/8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$); 77/55 (C_6H_5).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ (165,20) Ber. C 58,20 H 6,72 N 25,45% Gef. C 58,31 H 6,91 N 25,62%

6.3. *Herstellung von (Z)-3-Methyl-1,3-diphenyltriazen-1-oxid (12c).* Wie unter 6.1 mit 3,21 g (30 mmol) **8a** in 150 ml 96proz. Äthylalkohol und 1,22 g (10 mmol) 1-Methyl-1-phenylhydrazin (**11c**) in 30 ml 96proz. Äthylalkohol, Farbumschlag bei etwa 0° von grün nach gelb. Das nach Eindampfen bei 25°/11 Torr zurückbleibende dunkelgelbe Öl wurde an 100 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert und ergab nach 80 ml Vorlauf 2 Fraktionen (*a* und *b*). *Fraktion a.* Aus 200 ml hellgelbem Eluat 1,82 g (92%) **19** ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), Smp. 33–35° (s. 6.1). *Fraktion b.* Aus 300 ml gelbem Eluat 1,75 g (77%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **12c** als mit Kristallen durchsetztes Öl. Kristallisation aus 15 ml Petroläther (60–80°) ergab 1,70 g (75%) analytisch reines **12c** in hellgelben Nadeln, Smp. 69–71° ([15] [16]: 72°). – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 362/9300; 265/10150 S; 235/13140. – IR. (KBr): 3040w; 3020w; 2910w; 1598m; 1494m; 1482s; 1472s; 1425s. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 8,2–7,9/m, 2 H (2H_a); 7,6–7,0/m, 8 H (2H_b , H_c und 5 Phenyl-H); 3,62/s, 3 H ($\text{CH}_3-\text{N}(\text{Aryl})$). – MS.: 227/16 (*M*); 120/9; 105/25; 91/5; 77/100 (C_6H_5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (227,27) Ber. C 68,70 H 5,77 N 18,49% Gef. C 69,07 H 5,86 N 18,73%

6.4. *Herstellung von (Z)-1-(1,1-Dimethyläthyl)-3,3-diphenyltriazen-1-oxid (12d).* Die Lösung von 705 mg (8,1 mmol) **8f** in 50 ml 96proz. Äthylalkohol wurde bei -2° unter Rühren und unter N_2 innert 10 Min. mit der Lösung von 500 mg (2,7 mmol) **11a** in 10 ml 96proz. Äthylalkohol versetzt und langsam auf RT. gebracht, ohne dass sich die Farbe der blauen Lösung änderte. Nach 12 Tagen bei RT. wurde die schwärzlich gerodene Lösung bei 40°/12 Torr eingedampft¹⁷⁾ und der ölige Rückstand bei

¹⁷⁾ Dabei verdampften nicht umgesetztes **8a** und allenfalls (s. Kap. 3.3 im allgemeinen Teil) entstandenes 1,2-Bis(dimethyläthyl)diazinoxid **19** ($\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{C}$) zusammen mit dem Lösungsmittel.

Rotlicht an 30 g Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 3:2 chromatographiert. Nach 75 ml Vorlauf wurden isoliert: a) 394 mg (79%) zurückgewonnenes **11a**, Smp. 45–48° ([52]; 49–52°). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit dem von authentischem **11a**; b) Nach 125 ml hellgelbem Eluat, das nach DC keine grösseren Produktmengen enthielt, aus 200 ml gelbem Eluat 73 mg (10%) **12d** als gelbes Öl, das bei –5° zu orange-gelben Nadeln, Smp. 80–81°, erstarrte. Stehenlassen des Öls oder der Kristalle am Tageslicht bewirkte deren Verfärbung nach violett. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 323/7550; 277/9700; 227/9780 S. – IR. (KBr): 2980m; 2930w; 1587s; 1486s; 1463s; 1450s. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,5–6,8/m, 10 H (2mal 5 Phenyl-H); 1,60/s, 9 H ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$). – MS.: 270/3 (M+H); 269/14 (M); 183/6; 182/5; 169/10; 168/18; 167/7; 106/5; 105/73; 94/22; 78/7; 77/100 (C_6H_5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (269,35) Ber. C 71,35 H 7,11 N 15,60% Gef. C 71,35 H 7,34 N 15,42%

6.5. *Herstellung von (Z)-1-(1,1-Dimethyläthyl)-3,3-dimethyltriazen-1-oxid (12e)*. Die Lösung von 522 mg (6,0 mmol) **8f** in 30 ml 96proz. Äthylalkohol wurde bei –8° unter Rühren und unter N_2 mit der Lösung von 120 mg (2,0 mmol) **11b** in 5 ml 96proz. Äthylalkohol versetzt und dann langsam auf RT. gebracht, ohne dass sich die Farbe der blauen Lösung änderte. Nach 20 Tagen bei RT. wurde die immer noch bläuliche Lösung bei 40°/12 Torr eingedampft¹⁸⁾ und ergab 22 mg schwach gelbes Öl, aus dem durch präp. DC. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Essigester}$ 4:1 aus einer Zone mit Rf 0,4 3 mg (1%) **12e** als farbloses Öl isoliert wurden. – IR. (Film): identisch mit dem des in 6.6 beschriebenen **12e**.

6.6. *Herstellung von 12d und 12e aus 8f und 11a bzw. 11b in Gegenwart von Quecksilberoxid*. Lösungen von jeweils 522 mg (6,0 mmol) **8f** in 50 ml abs. Äthanol wurden bei 0° unter Rühren mit 2,60 g (12,0 mmol) gelbem Quecksilberoxid und dann innert 20 Min. mit Lösungen von jeweils 6,0 mmol **11a** bzw. **11b** in 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt. Nach 1 Std. bei RT. wurde das Gemisch durch 10 g Kieselgel filtriert, unter Nachwaschen mit ca. 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bis das Eluat farblos war. Nach Eindampfen bei 40°/12 Torr¹⁷⁾ wurde das Rohprodukt der Reaktion mit **11a** wie in 6.4 chromatographisch aufgearbeitet und ergab: 590 mg (53%) zurückgewonnenes **11a**, Smp. 47–49° (s. 6.4) und 811 mg rohes **12d** als bräunliches Öl, das aus 3 ml Hexan bei –5° zu 749 mg (46%) analytisch reinem **12d**, Smp. 80–81° kristallisierte. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit den in 6.4 beschriebenen.

Das Rohprodukt der Reaktion mit **11b** wurde im Kugelrohr bei 50°/0,05 Torr destilliert und ergab 248 mg (29%) **12e** als schwach gelbes Öl. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 281/4510. – IR. (Film): 2980m; 2935m; 2870m; 2822m; 2790m; 1475s; 1438s S. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 2,79/s, 6 H ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,48/s, 9 H ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CD_2Cl_2 bei –70°): 2,80/s, 6 H ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,49/s, 9 H ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$). – MS.: 145/2 (M); 99/8; 98/5; 59/100.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (145,21) Ber. C 49,03 H 10,41 N 28,94% Gef. C 49,44 H 10,23 N 28,70%

7. *Methylierung von 1,3-Diphenyltriazen-1-oxid (23, R = C_6H_5)*. – Zu der auf 75° erwärmten Lösung von 426 mg (2,0 mmol) **23** (R = C_6H_5), bereitet nach [34], und 568 mg (4,0 mmol) Methyljodid in 30 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde innert 60 Min. die Lösung von 224 mg (4,0 mmol) KOH in 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ getropft. Dann wurde noch 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde bei 25°/12 Torr auf ca. 20 ml eingengt und nach Versetzen mit 50 ml 10proz. NaOH-Lösung 3mal mit je 100 ml Hexan ausgeschüttelt. Der Rückstand der über K_2CO_3 getrockneten und bei 25°/12 Torr eingedampften Hexanphase wurde durch präp. DC. in CH_2Cl_2 aufgetrennt und ergab aus einer Zone mit Rf 0,3–0,4 42 mg (9%) **12c** in hellgelben Nadeln, Smp. 70–72°. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit den in 6.3 beschriebenen.

8. *Versuch zur Addition von oxydativ erzeugtem Dimethylaminonitren (29) an Nitrosobenzol (8a)*. – Die Suspension von 1,07 g (10 mmol) **8a**, 5,52 g (40 mmol) K_2CO_3 ¹⁶⁾ und 5,10 g (10 mmol) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ($87 \pm 3\text{proz.}$) in 100 ml CH_2Cl_2 wurde bei –5° tropfenweise mit der Lösung von 600 mg (10 mmol) **11b** in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei sich feines $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ abschied. KI-Stärkepapier zeigte nach beendeter Zugabe von **11b** keine Blaufärbung mehr. Nach Erwärmen auf RT. zeigte das DC. der unverändert grünlichen Lösung kein **12b** an (s. 6.2). Nach Filtration des Gemisches durch 30 g neutrales Aluminiumoxid und Nachwaschen mit 100 ml CH_2Cl_2 wurde das Lösungsmittel bei 0°/20 Torr ab-

¹⁸⁾ Dabei verdampften nicht umgesetztes **8f** und **11b** sowie allenfalls entstandenes **19** (R = $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), vgl. Fussnote 17.

gezogen. Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 40°/20 Torr ergab 233 mg (40%) 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**30**) als farbloses Öl ([55]: Sdp. 130°/760 Torr). - UV. (H₂O bei pH 3,3 und 8,9): identisch mit den Angaben in [56]. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 2,75/s (vgl. [57]). - Das Pikrat von **30** hatte Smp. 75-77° (Zers. unter Gasentwicklung; [56]: 76-77° (Zers.)).

9. Versuch zur Oxydation von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-triazen (21, R=H). - Lösungen von jeweils 447 mg (3,0 mmol) **21** (R=H), bereitet nach [58], in 20 ml C₂H₅OH bzw. in CH₂Cl₂ wurden mit äquimolekularen Mengen **8a** oder gelbem Quecksilberoxid bzw. *m*-Chlorperbenzoesäure bei 0° versetzt, 1 Std. gerührt und dann auf RT. gebracht. DC.-Vergleich mit **12b** (s. 6.2) ergab keinen Hinweis auf dessen Bildung. Die Reaktion mit *m*-Chlorperbenzoesäure führte zum Zerfall von **21** (R=H) in nicht identifizierte Produkte (vgl. [43]).

10. (Z/E)-Isomerisierung von (Z)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden 14. - *Allgemeines Vorgehen.* Lösungen von jeweils 1,5 mmol **14** in 150 ml CH₂Cl₂ wurden 300 Min. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch ein Pyrexglasfilter bestrahlt, wobei die Bestrahlung alle 30 Min. unterbrochen, ein Teil der Lösung eingedampft, der Rückstand ¹H-NMR.-spektroskopisch in CDCl₃ untersucht und dann wieder in CH₂Cl₂ gelöst mit dem Reaktionsgemisch vereinigt wurde. Für das ¹H-NMR.-spektroskopisch bestimmte Verhältnis der (Z)-Isomeren **14** zu den (E)-Isomeren **31** siehe Tabelle 4. Bei den im folgenden beschriebenen Ansätzen mit Produktisolierung wurde jeweils nur 60 Min. bestrahlt (Ausnahme s. 10.5) und dann bei 20°/18 Torr zum Trocknen eingedampft.

10.1. *Isomerisierung von 14a*¹³. Chromatographie des Potorohproduktes an 40 g Kieselgel mit CH₂Cl₂ ergab drei Fraktionen (a-c). *Fraktion a.* Aus 80 ml grünlichem Eluat 19 mg (11%) Nitrosobenzol (**8a**), Smp. 65-67° ([52]: 68-69°) [IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **8a**]. *Fraktion b.* Aus 100 ml bräunlichem Eluat 280 mg (70%) zurückgewonnenes **14a**, Smp. 160-163° (Zers. unter Gasentwicklung; s. 2.1). *Fraktion c.* Aus 150 ml gelblichem Eluat 72 mg (18%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines (E)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**31a**) als bräunliches Öl, das nach Kristallisation aus C₂H₅OH 60 mg (15%) analytisch reines **31a** in farblosen Nadelchen, Smp. 171-175° (Zers. unter Gasentwicklung), ergab. - UV. (C₂H₅OH): 288/5400 S; 226/29000. - IR. (KBr): 3060w; 2920w; 2855w; 1786m und 1740s (Imid-CO); 1615w; 1598w; 1484m; 1465s; 1451s; 1440m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,8-7,5/symm. m, 4 H (Phthal-H); 7,5-7,2/m, 5 H (2 H_a, 2 H_b und H_c)⁸. - MS.: 267/1 (M); 147/10 (C₈H₅NO₂); 132/10 (C₈H₄O₂); 107/4 (C₆H₅NO); 105/10; 104/100 (C₇H₄O); 91/37 (C₆H₅N); 77/18 (C₆H₅); 76/33 (C₆H₄).

C₁₄H₉N₃O₃ (267,25) Ber. C 62,92 H 3,39 N 15,72% Gef. C 63,18 H 3,12 N 15,44%

10.2. *Isomerisierung von 14b.* Chromatographie des Potorohproduktes an 50 g Kieselgel in CH₂Cl₂ ergab drei Fraktionen (a-c). *Fraktion a.* Aus 30 ml grünlichem Eluat 36 mg (20%) p-Nitrosotoluol (**8b**), Smp. 44-45° ([59]: 48,5°) [IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **8b**, bereitet nach [60]]. *Fraktion b.* Aus 140 ml bräunlichem Eluat 211 mg (50%) zurückgewonnenes **14b**, Smp. 155-160° (Zers. unter Gasentwicklung; s. 2.2). *Fraktion c.* Aus 200 ml schwach gelbem Eluat 59 mg (14%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines (E)-2-phthalimido-1-(p-tolyl)-diazen-1-oxid (**31b**) als brauner Festkörper, der nach Kristallisation aus C₂H₅OH 55 mg (13%) analytisch reines **31b** in farblosen Rhomben, Smp. 205-206° (Zers. unter Gasentwicklung), ergab. - UV. (C₂H₅OH): 279/7800 (S); 225/28600. - IR. (KBr): 3095w; 3060w; 2925w; 1792m und 1740s (Imid-CO); 1600w; 1499m; 1473m; 1458s. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,9-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 7,27/d mit Feinstruktur, J=8,5, 2 H (2 H_a oder H_b)⁸; 7,05/d mit Feinstruktur, J=8,5, 2 H (2 H_a oder H_b)⁸; 2,29/s, 3 H (CH₃-Aryl). - MS.: 281/1 (M); 147/5 (C₈H₅NO₂); 132/7 (C₈H₄O₂); 121/5 (CH₃C₆H₄NO); 105/77 (CH₃C₆H₄N); 104/100 (C₇H₄O); 91/15 (C₇H₇); 76/27 (C₆H₄).

C₁₅H₁₁N₃O₃ (281,27) Ber. C 64,05 H 3,94 N 14,94% Gef. C 63,77 H 3,93 N 14,82%

10.3. *Isomerisierung von 14d.* Chromatographie des Potorohproduktes an 40 g Kieselgel in CHCl₃ ergab zwei Fraktionen (a und b). *Fraktion a.* Aus 120 ml gelbem Eluat 437 mg (94%) (88:12)-Gemisch aus eingesetztem **14d** und (E)-1-(p-Dimethylamino-phenyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**31d**) in orangefarbenen Kristallen, Smp. 185-195° (Zers. unter Gasentwicklung), im DC. in CH₂Cl₂, CHCl₃ oder Hexan/Aceton nur ein Flecken. - UV. (C₂H₅OH): 398/16060; 313/4500 S; 292/5000; 240/17130 S; 221/33100. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,11/d mit Feinstruktur, J=8,5, 1,8 H (2 H_a von **14d**)⁸; 8,0-7,5/m, 4,2 H (Phthal-H von **14d** und **31d** sowie 2 H_a von **31d**)⁸; 6,7-6,4/d-artiges m, J≈8,5, 2 H

(2 H_b von **14d** und von **31d**)⁸); 3,04/s und 2,89/s, zusammen 6 H im Verhältnis 88:12 ((CH₃)₂N von **14d** bzw. **31d**).

C₁₆H₁₄N₄O₃ (310,32) Ber. C 61,93 H 4,55 N 18,06% Gef. C 61,47 H 4,75 N 17,89%

Fraktion b. Aus 70 ml orangem Eluat 5 mg (2%) *p*-Dimethylaminonitrosobenzol (**8d**), Smp. 90–92° ([52]: 92,5–93,5°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **8d**.

10.4. *Isomerisierung von 12e.* Chromatographie des Photorohproduktes an 30 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 2:1 ergab zwei Fraktionen (*a* und *b*). *Fraktion a.* Aus 70 ml grünlichem Eluat 22 mg (9%) *p*-Methoxycarbonyl-nitrosobenzol (**8e**), Smp. 125–127° ([60]: 128–129,5°) [IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **8e**, bereitet in Analogie zu [61] für *p*-Äthoxycarbonyl-nitrosobenzol]. *Fraktion b.* Aus 120 ml schwach gelbem Eluat 429 mg (88%) (85:15)-Gemisch aus eingesetztem **14e** und (*E*)-1-(*p*-Methoxycarbonyl-phenyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**31e**) in hellgelben Kristallen, Smp. 160–168° (Zers. unter Gasentwicklung), im DC. in Hexan/Aceton 2:1 zwei aneinandergrenzende Flecken mit Rf 0,50 (**14e**) und 0,47 (**31e**). - UV. (C₂H₅OH): 284/12400; 271/14700 S; 239/12200 S; 220/28100. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,5–8,1/m, 3,7 H (2 H_a von **14e** sowie 2 H_b von **14e** und **31e**)⁸); 8,1–7,3/m, 4,3 H (Phthal-H von **14e** und **31e** sowie 2 H_a von **31e**)⁸); 3,93/s und 3,80/s, zusammen 6 H im Verhältnis 85:15 (CH₃O von **14e** bzw. **31e**).

C₁₆H₁₁N₃O₅ (325,28) Ber. C 59,08 H 3,41 N 12,92% Gef. C 59,32 H 3,35 N 12,61%

10.5. *Isomerisierung von 14f.* Durch präp. DC. des Photorohproduktes (nach 25min. Bestrahlung mit CH₂Cl₂/Essigester 95:5 wurden aus der Hauptzone (Rf 0,5–0,6) 228 mg (61%) (4:1)-Gemisch aus dem eingesetzten **14f** und (*E*)-1-(1,1-Dimethyläthyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**31e**) als farbloses Öl isoliert. - UV. (C₂H₅OH): 293/2420 S; 258/7200 S; 240/12310 S; 220/29640. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,2–7,5/m, 4 H (Phthal-H von **14f** und **31f**); 1,72/s und 1,68/s, zusammen 9 H im Verhältnis 4:1 ((CH₃)₃C von **14f** und **31f**).

C₁₂H₁₃N₃O₃ (247,25) Ber. C 58,29 H 5,30 N 17,00% Gef. C 57,61 H 5,85 N 16,71%

Schwächere Zonen bei Rf 0,4 und 0,3 enthielten 13 mg (6%) *N*-Phthalimido-phthalimid (**35**), Smp. 305–308° ([54]: 311–313°; IR. (KBr) identisch mit dem von authentischem **35**, bereitet nach [54]) bzw. 33 mg (15%) **36**, Smp. 228–231° (s. 3.2).

11. *Photochemische (E/Z)-Isomerisierung von (E)-2-Phthalimido-1-(p-tolyl)-diazen-1-oxid (31b).* - Die Lösung von 281 mg (1,0 mmol) **31b** in 100 ml CH₂Cl₂ wurde 30 Min. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) durch ein Pyrexglasfilter bestrahlt. Nach Eindampfen bei 25°/15 Torr blieb ein (4:1)-Gemisch der (*Z*)- und (*E*)-Isomeren **14b** und **31b** zurück. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,23/d mit Feinstruktur, *J*=8,5, 1,6 H (2 H_a von **14b**)⁸); 8,0–7,5/m, 4 H (Phthal-H von **14b** und **31b**); 7,5–7,0/m, 2,4 H (2 H_a von **31b** sowie 2 H_b von **14b** und **31b**)⁸); 2,48/s und 2,29/s, zusammen 3 H im Verhältnis 4:1 (CH₃-Aryl von **14b** und **31b**) (vgl. die ¹H-NMR.-Spektren von reinem **14b** und **31b** in 2.2 bzw. 10.2).

12. *Thermische (E/Z)-Isomerisierung von (E)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (31a).* - Die Lösung von 134 mg (0,5 mmol) **31a** in 15 ml *p*-Xylol wurde unter N₂ 15 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. und Eindampfen bei 50°/12 Torr wurde das Rohprodukt durch präp. DC. mit CH₂Cl₂ in 4 Fraktionen (*a–d*) aufgetrennt. *Fraktion a.* Die Fraktion mit Rf 0,68 ergab 13 mg (12%) *N*-Phenylphthalimid (**38**) in feinen, farblosen Nadeln (aus C₂H₅OH), Smp. 207° ([52]: 210°) [UV. (C₂H₅OH) und IR. (KBr): identisch mit authentischem **38**, bereitet nach [62]]. *Fraktion b.* Die Fraktion mit Rf 0,59 ergab 57 mg (43%) **14a** in farblosen Nadelchen, Smp. 158–161° (Zers. unter Gasentwicklung; s. 2.1). *Fraktion c.* Die Fraktion mit Rf 0,50 ergab 33 mg (25%) zurückgewonnenes **31a**, Smp. 168–173° (Zers. unter Gasentwicklung; s. 10.1). *Fraktion d.* Die Fraktion mit Rf 0,1–0,2 ergab 12 mg (16%) **36**, Smp. 225–228° (s. 3.2).

13. *Photofragmentierung von (Z)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (14a).* - 13.1. *In Acetonitril.* Die Lösung von 267 mg (1,0 mmol) **14a** in 100 ml CH₃CN wurde 12 Std. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) durch ein Quarzfilter bestrahlt. Nach vorsichtigem Eindampfen bei 15°/18 Torr sublimierten aus dem Rückstand bei 60°/15 Torr 43 mg (40%) **8a**, Smp. 66–68° (s. 10.1).

Präp. DC. des Sublimationsrückstands mit CH₂Cl₂/Essigester 95:5 ergab: a) aus farbloser Zone bei Rf 0,4 26 mg (18%) **35**, Smp. 304–308° (s. 10.5); b) aus schwach brauner Zone bei Rf 0,3 51 mg (35%) **36**, Smp. 224–228° (s. 3.2).

13.2. *In Gegenwart von Cyclohexen.* Durchführung wie in 13.1, jedoch unter Zusatz von 810 mg (10 mmol) Cyclohexen. Durch präp. DC. mit CH_2Cl_2 wurden isoliert: a) aus gelber Zone bei Rf 0,7 145 mg (60%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (**32**), Smp. 135° ([9]: 137°). - IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **32**, bereitet nach [9]; b) aus farbloser Zone bei Rf 0,25 3 mg (2%) **35**, Smp. 303-307° (s. 10.5); c) aus bräunlicher Zone bei Rf 0,1-0,2 9 mg (6%) **36**, Smp. 225-229° (s. 3.2).

14. *Thermolyse von (Z)-1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (14a).* - Die Lösung von 267 mg (1,0 mmol) **14a** in 30 ml Decalin wurde 22 Std. unter Rückfluss erhitzt. Kristallisation des nach Abkühlen auf RT. abgeschiedenen Niederschlages aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ergab 60 mg (41%) **36**, Smp. 233-235° (s. 3.2).

Die Decalinlösung wurde nach Abtrennen von **36** über 10 g Kieselgel filtriert. Eluieren mit zunächst 50 ml Hexan und dann 100 ml CHCl_3 ergab zwei Fraktionen (a und b). *Fraktion a.* Nach Kristallisation aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 56 mg (25%) **38**, Smp. 207° (s. 12). *Fraktion b.* 15 mg (10%) **35**, Smp. 298-306° (s. 10.5).

15. *Hydrazinolyse von (Z)-2-phthalimido-diazen-1-oxiden 14.* - Jeweils 1,0 mmol von **14a**, **14b** bzw. **14f** wurde bei 5° in 10 ml $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Rühren suspendiert. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen und alles Material in Lösung gegangen war, wurde 3mal mit je 15 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherphasen wurden über K_2CO_3 getrocknet und bei 20°/12 Torr eingedampft, wobei die Produkte **20** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein anfielen, und zwar: Aus **14a** 105 mg (96%) N-Phenylhydroxylamin (**20**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), Smp. 77-78° ([52]: 83-84°). - IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **20** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), bereitet nach [63].

Aus **14b** 120 mg (98%) N-(p-tolyl)hydroxylamin (**20**, $\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), Smp. 92-93° ([59]: 93,5-94°). - IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **20** ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), bereitet nach [59].

Aus **14f** 85 mg (95%) N-(1,1-Dimethyläthyl)hydroxylamin (**20**, $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{C}$), Smp. 59-60°. [64]: 64-65°. - IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **20** ($\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{C}$), bereitet nach [64].

Aus den Hydrazinphasen der Extraktionen mit Äther fielen nach Ansäuern mit 1N HCl jeweils 154 ± 5 mg ($95 \pm 3\%$) N,N'-Phthaloylhydrazin (**39**) als farbloses Pulver aus, Smp. 335-338° ([54]: 341-344°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **39**, bereitet nach [54].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 405 (1969); *idem*, *Helv. Chim. Acta* 58, 980 (1975).
- [2] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1969, 146; A. G. Anderson, jr., & D. R. Fagerburg, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 987 (1969); M. Baudru & A. Foucaud, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C* 276, 104 (1970); D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 576; L. A. Carpino & R. K. Kirkley, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1784 (1970); D. W. Jones, *Chem. Commun.* 1971, 1130; *idem*, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 225; *idem*, *ibid.* 1972, 2728; L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 26, 926 (1972); G. C. Tustin, C. E. Monken & W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5112 (1972); A. G. Anderson, jr., & D. R. Fagerburg, *Tetrahedron* 29, 2973 (1973); R. S. Atkinson & R. Martin, *Chem. Commun.* 1974, 386; H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 635; R. Annuziata, R. Fornasier & F. Montanari, *J. Org. Chem.* 39, 3195 (1974); L. Hoesch, *Chimia* 29, 531 (1975); R. S. Atkinson & J. R. Malpass, *Chem. Commun.* 1975, 14; *idem*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4305; H. Person & A. Foucaud, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C* 281, 325 (1975); G. R. Meyer & J. Strahinoha, jr., *J. Heterocycl. Chem.* 12, 1085 (1975); L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 58, 1995 (1975); A. Rüttimann & D. Ginsburg, *Tetrahedron* 32, 1009 (1976); G. R. Meyer & N. A. Rao, *J. Heterocycl. Chem.* 14, 335 (1977); P. Carlier, Y. Gelas-Mialhe & R. Vessière, *Can. J. Chem.* 55, 3190 (1977); D. W. Jones, *Chem. Commun.* 1978, 404.
- [3] L. Hoesch, N. Egger & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 61, 795 (1978).
- [4] D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 55, 1276 (1972).

- [5] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 60, 816 (1977); R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A.S. Dreiding, *ibid.* 62, 1202 (1979).
- [6] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 60, 831 (1977).
- [7] L. Hoesch, *Helv. Chim. Acta* 64, 38 (1981).
- [8] C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [9] D.J. Anderson, D.C. Horwell, E. Stanton, T.L. Gilchrist & C.W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 1317.
- [10] S.A. Buckler, L. Doll, F.K. Kind & M. Epstein, *J. Org. Chem.* 27, 794 (1962); P.J. Bunyan & J.I.G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* 1963, 42; A.C. Bellaart, *Tetrahedron* 21, 2385 (1965); R.A. Abramovitch, S.R. Challand & E.F.V. Scriven, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1374 (1972); R.A. Abramovitch & S.R. Challand, *Chem. Commun.* 1972, 964; *idem*, *J. Heterocycl. Chem.* 10, 683 (1973); G.V. Garner, K.B. Niewiadomski & H. Suschitzky, *Chem. Ind.* 1972, 462; A.B. Balacinski, B. Nay, E.F.V. Scriven & H. Suschitzky, *ibid.* 1975, 746.
- [11] J.H. Boyer, in 'Nitrenes', 'Deoxygenation of Nitro and Nitroso Groups', Herausgeber W. Lwowski, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1970, S. 164-184; s. auch B. Iddon, O. Meth-Cohn, E.F.V. Scriven, H. Suschitzky & R.T. Gallagher, *Angew. Chem.* 91, 965 (1979).
- [12] F.R. Sullivan, E. Luck & P. Kovacic, *Chem. Commun.* 1974, 217; *idem*, *J. Org. Chem.* 39, 2967 (1974); V. Nelson & P. Kovacic, *Chem. Commun.* 1975, 312; V. Nelson, A. Serianz & P. Kovacic, *J. Org. Chem.* 41, 1751 (1976).
- [13] L. Hoesch, *Helv. Chim. Acta* 64, 890 (1981).
- [14] W. Lwowski (ed.), 'Nitrenes', Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1970; *idem*, in 'Reactive Intermediates', Vol. 1, 'Nitrenes', Herausgeber M. Jones, jr., & R.A. Moss, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1978, S. 197-227.
- [15] E. Bamberger & A. Stiegelmann, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 32, 3554 (1899).
- [16] E. Bamberger, *Helv. Chim. Acta* 14, 242 (1931).
- [17] O. Fischer & L. Wacker, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 22, 622 (1889); O. Fischer, *J. Prakt. Chem.* 92, 49 (1915).
- [18] J.L. Miesel, U.S. Publ. Patent Appl. B 503,579, 10. Febr. 1976.
- [19] D.W. Jones, *Chem. Commun.* 1972, 884.
- [20] T.L. Gilchrist, C.W. Rees & E. Stanton, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 988.
- [21] E.J. Burell, jr., *J. Phys. Chem.* 66, 401 (1962).
- [22] H.H. Jaffé & M. Orchin, 'Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy', John Wiley & Sons, New York-London 1962, S. 259-264.
- [23] J.F. Corbett, *Spectrochim. Acta* 23A, 2315 (1967).
- [24] J. Bakke, *Acta Chem. Scand.* 25, 1201 (1971).
- [25] B.M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 76, 357 (1957).
- [26] D.G. Manly & E.D. Amstutz, *J. Org. Chem.* 22, 323 (1957).
- [27] W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A.S. Dreiding & W. von Philipsborn, *J. Magn. Reson.* 9, 382 (1977).
- [28] L. Hoesch, J. Bieri, J.P. Declercq, G. Germain & M. Van Meerssche, *Helv. Chim. Acta* 64, 905 (1981).
- [29] D.E. Ames & F.T. Grey, *J. Chem. Soc.* 1955, 3518.
- [30] K. Nishied & S. Kakimoto, *J. Chem. Soc. Jpn.* 79, 1403 (1958).
- [31] J.W. Timberlake & J.C. Stowell, in 'The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups', 'Preparative Methods', Herausgeber S. Patai, Wiley-Interscience, London-New York-Sydney-Toronto 1975, S. 69-107.
- [32] L. Hoesch & H.P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 60, 3015 (1977).
- [33] M.H. Akhtar, R.S. McDaniel, M. Feser & A.C. Oehlschlager, *Tetrahedron* 24, 3899 (1968); N.P. Marullo, C.B. Mayfield & E.H. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 510 (1968).
- [34] N.C. Sogani & S.C. Bhattacharyya, *Anal. Chem.* 28, 81 (1956).
- [35] E. Bamberger, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 29, 102 (1896); E. Bamberger & F. Tschirner, *ibid.* 32, 1675 (1899).
- [36] T. Mitsuhashi, Y. Osamura & O. Simamura, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2593; B. Behera & P.S. Zacharias, *Spectrochim. Acta* 27A, 2273 (1970).
- [37] C. Süling, in 'Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie', 4. Aufl., Bd. 10/3, 'Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aromatischen Triazenen und höheren Azahomologen', Herausgeber E. Müller, S. 695-745.

- [38] *P.A.S. Smith*, 'Open-chain nitrogen compounds', Vol. 2, W.A. Benjamin, New York-Amsterdam 1966, S. 341.
- [39] *E. Bamberger & E. Renauld*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 30, 2278 (1897).
- [40] *A.B. Boese, jr., L.W. Jones & R.T. Major*, J. Am. Chem. Soc. 53, 3530 (1931).
- [41] *C. Mills*, J. Chem. Soc. 1895, 925; *K. Ueno & S. Akiyoshi*, J. Am. Chem. Soc. 76, 3670 (1954); *Y. Ogata & Y. Tagaki*, *ibid.* 80, 3591 (1958).
- [42] *D.M. Lemal*, in 'Nitrenes', 'Aminonitrenes (1,1-Diazenes)', Herausgeber W. Lwowski, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1970, S. 345-401.
- [43] *T. Mitsuhashi & O. Simamura*, J. Chem. Soc. (B) 1970, 705.
- [44] *R.J. Drewer*, in 'The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups', 'The Photochemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups', Herausgeber S. Patai, Wiley-Interscience, London-New York-Sydney-Toronto 1975, S. 935-1015.
- [45] *D. Webb & H.H. Jaffé*, Tetrahedron Lett. 1964, 1875; *R. Tanikaga*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2151 (1968); *K.G. Taylor & T. Riehl*, J. Am. Chem. Soc. 94, 250 (1972); *K.G. Taylor, S.R. Isaac & J.L. Swigert*, J. Org. Chem. 41, 1146 (1976).
- [46] S. 431 in [22].
- [47] *J.S. Watson*, J. Chem. Soc. 1956, 3677; *J.C. McGowan & T. Powell*, Recl. Trav. Chim. Pays Bas 81, 1061 (1962); *B.G. Gowenlock, P.P. Jones & D.R. Snelling*, Can. J. Chem. 41, 1911 (1963); *S.F. Nelsen, V.E. Peacock, G.R. Weisman, M.E. Landis & J.A. Spencer*, J. Am. Chem. Soc. 100, 2806 (1978).
- [48] *J. March*, 'Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure', Intern. Student Edition, McGraw-Hill, New York-St. Louis-San Francisco-Düsseldorf-London-Mexico-Panama-Sydney-Toronto and Kogakusha Comp., Tokyo 1968, S. 340.
- [49] *E.M. Kosower*, Acc. Chem. Res. 4, 193 (1971).
- [50] *W.D. Emmonds*, J. Am. Chem. Soc. 79, 6522 (1957).
- [51] *E. Müller & H. Metzger*, Chem. Ber. 88, 165 (1955).
- [52] *The Chemical Rubber Company*, 'Handbook of Chemistry and Physics', 50th Edition, Cleveland, Ohio 1969.
- [53] *M. Bisagni, N.P. Buu-Höi & R. Royer*, J. Chem. Soc. 1955, 3688.
- [54] *H.D.K. Drew & H.H. Hatt*, J. Chem. Soc. 1937, 16.
- [55] *E. Renouf*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 13, 2169 (1880).
- [56] *W.W. McBride & H.W. Kruse*, J. Am. Chem. Soc. 79, 572 (1957).
- [57] *W.H. Urry, P. Szecsi, C. Ikoku & D.W. Moore*, J. Am. Chem. Soc. 86, 2224 (1964).
- [58] *J. Elks & D.W. Hey*, J. Chem. Soc. 1943, 441.
- [59] *E. Bamberger*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 28, 245 (1895).
- [60] *F.J. Alway & A.B. Walker*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36, 2312 (1903).
- [61] *E. Hecker*, Chem. Ber. 88, 1666 (1955).
- [62] *A. Laurent & C. Gerhardt*, Liebigs Ann. Chem. 68, 33 (1848).
- [63] *O. Kamm*, Org. Synth. Coll. Vol. I, 445 (1941).
- [64] *W.D. Emmonds*, J. Am. Chem. Soc. 79, 5739 (1957).