

153. Azimine. VII¹⁾. Herstellung durch Oxydation von Triazanen

von Notker Egger²⁾, Lienhard Hoesch³⁾ und André S. Dreiding

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

(3. V. 83)

Azimes. VII¹⁾. Preparation by Oxidation of Triazanes

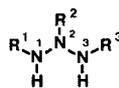
Summary

A novel method for the preparation of certain azimes **4** by oxidation of 1,2,3-trisubstituted triazanes **3** is described. Treatment of 3-aryl-triazane-1,2-di-esters **3a–3c** with lead tetraacetate afforded the 3-aryl-azime-1,2-di-esters **4a–4c**. The precursor triazanes **3a–3c** were prepared by addition of *p*-substituted anilines to diisopropyl diazene-1,2-dicarboxylate **1b**. A comparison of the spectral properties of the azimes **4** with those of the correspondingly substituted triazanes **3** reveals the unsaturated and dipolar nature of the azimes **4**.

1. Einleitung. – Nichtaromatische⁴⁾ Azimine⁵⁾ **A** [1], deren drei Substituenten R¹, R² und R³ mit C-Atomen an die N-Atome gebunden sind, wurden bisher auf vier Arten hergestellt: a) durch Addition von Alkoxy-carbonyl-nitrenen an Azoverbindungen [1], b) durch Alkylierung der Ag-Salze von acylierten Triazanen [2], c) durch Cycloaddition von Dihydrodithizon an Acetylene oder Arine mit nachfolgender Ringöffnung [3] und d) aus Azomethinimininen durch Dipol-Metathese [4].



A



B

Diese Methoden verwenden Ausgangsmaterialien, deren N-Atome durchschnittlich auf gleicher Oxydationsstufe liegen wie im Azimin **A**. Wir beschreiben hier eine oxydative Methode zur Herstellung von **A**, nämlich die 1,3-Dihydro-

1) Teil VI, s. [1].

2) Aus der geplanten Dissertation von N. E.

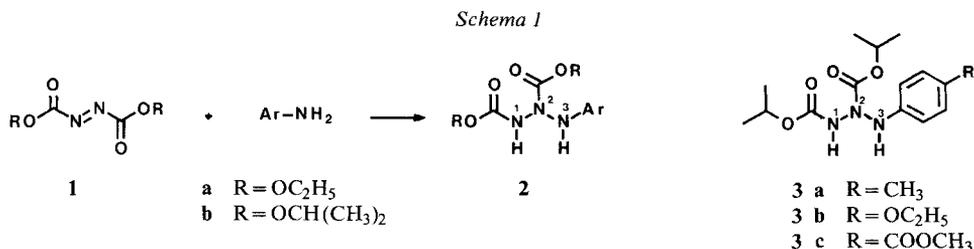
3) Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich, Zollikerstrasse 107, 8008 Zürich.

4) Azimine werden als nichtaromatisch klassifiziert, wenn keines seiner N-Atome zu einem aromatischen Ring gehört (vgl. [1]).

5) Für Azimine wurde von der Redaktion der Name *Isotriazene* vorgeschlagen [1].

Elimination⁶⁾ von 1,2,3-trisubstituierten Triazanen **B**. Andere 1,3-Dipole (Azomethinimine [6], Nitronne [7], Nitrilimine [8] und Nitriloxide [9]) sind bisher oxydativ erhalten worden, nicht aber Azimine **A**. Damit bestätigt sich die Verwendbarkeit von Triazanen zur Herstellung von ungesättigten Triazerverbindungen (vgl. [10]).

2. 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3). – Unter den 1,2,3-trisubstituierten Triazanen **B** sind 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester **2a** durch Hydro-Amino-Addition⁶⁾ von aromatischen Aminen an Diazendicarbonsäure-ester **1a** leicht zugänglich [11] [12]. Anstelle des Diäthylesters **1a** verwendeten wir den preiswerteren Diisopropylester **1b** für die Addition von 4-Methyl- und 4-Äthoxyanilin sowie von 4-Aminobenzoesäure-methylester (s. *Schema 1*) und erhielten so die kristallinen Triazane **3a**, **3b** und **3c** in Ausbeuten von 85%, 35% bzw. 44%.



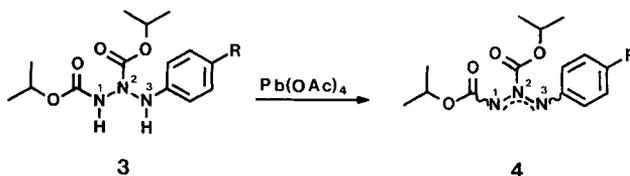
Die charakteristischen Spektraleigenschaften der Triazane **3a–3c** werden zusammen mit denjenigen der Azimine **4a–4c** in *Kap. 4* erwähnt (s. auch *Exper. Teil*). Die Triazane sind etwas lichtempfindlich (Verfärbung), unter Lichtausschluss aber mehrere Wochen bei RT. haltbar.

3. 3-Aryl-azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 4. – Die Triazane **3a–3c** wurden in CH₂Cl₂ bei –70° mit 1 Äquiv. Pb(OAc)₄ in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von K₂CO₃⁷⁾ oxydiert, wobei die Azimine **4a–4c** entstanden (s. *Schema 2*). Bei der Reaktion von **3a** und **3b** fielen **4a** bzw. **4b** fast rein (90 bzw. 85proz.) an; bei der Reaktion von **3c** enthielt das Rohprodukt nur etwa 55% Azimin **4c**. Die Azimine **4a–4c** sind recht instabil: Versuche zur Chromatographie bzw. einfaches Stehenlassen bei RT., insbesondere in Gegenwart von Licht, bewirkten rasche bzw. langsame Gasentwicklung und Verfärbung. Nur durch rasche Chromatographie an Kieselgel bei 4° konnte eine Reinigung (im Falle von **4a** ein kristallines Produkt) erzielt werden. Chromatographie des Rohproduktes aus **3c** lieferte neben **4c** noch 12% des Diesters **5**, 13% des Carbaminsäure-esters **6** (schon im Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet) und 5% des Triazencarbonsäure-esters **7**. Diese Nebenprodukte **5–7** sind identisch mit anderweitig [13] beob-

⁶⁾ Benennung nach der «IUPAC Provisional Nomenclature for Straightforward Transformations» in [5].

⁷⁾ Wegen der Säurelabilität [13] der Azimine **4** war der K₂CO₃-Zusatz erforderlich, um die dem kommerziellen Pb(OAc)₄ anhaftende und die bei der Reaktion entstehende Essigsäure zu neutralisieren.

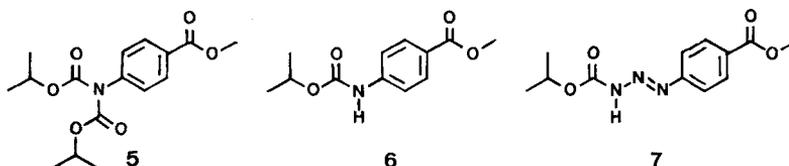
Schema 2



R	Azimin	Ausbeute Rohprodukt ^{a)}	gereinigt ^{b)}
CH ₃	4a	85%	71%
OC ₂ H ₅	4b	86%	65%
COOCH ₃	4c	50%	45%

a) ¹H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt bestimmt.

b) Nach rascher Chromatographie bei 4° ¹H-NMR-rein.



achteten Umwandlungsprodukten der Azimine **4**. Unter Lichtausschluss bei -70° liessen sich die Azimine **4** einige Wochen aufbewahren.

4. Eigenschaften der Triazane **3 und Azimine **4**.** – Ein Vergleich der Eigenschaften der hier beschriebenen Substanzen belegt die Struktur von **3a–3c** als Triazane und von **4a–4c** als Azimine, insbesondere indem sie **3** als gesättigte, **4** jedoch als ungesättigte und dipolare Triazasysteme ausweisen. Dies kommt durch die in der *Tabelle* gezeigte Gegenüberstellung einiger charakteristischer Spektraldaten der beiden Substanztypen wie folgt zum Ausdruck.

Tabelle. Charakteristische Spektraldaten^{a)} für den Vergleich der Triazane **3a–3c** mit den Aziminen **4a–4c**

	UV (nm)	IR (cm ⁻¹)				NMR (δ in ppm)								
		NH	NH	C=O	C=O	¹ H-			¹³ C-					
						NH	NH	ortho-H	HC(CH ₃) ₂	gem. (CH ₃) ₂		C=O	C=O	
3a–3c	230–280 ^{b)}	3325	3285	1730	1700	7,3	6,6	6,8	4,95	1,2		156	155	
4a–4c	350–380 ^{c)}	-	-	1820 ^{d)}	1683 ^{e)}	-	-	ca. 8	5,2	4,9	1,45	1,3	161	151

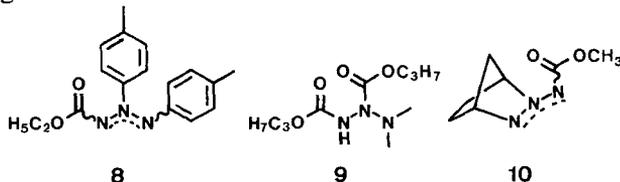
a) Für die volle Beschreibung der Spektren s. *Exper. Teil*. Die Zahlen stellen Durchschnittswerte für die angegebenen Verbindungen dar.

b) Vgl. die ähnlichen UV-Spektren der entsprechenden Aniline: 4-Methylanilin und 4-Aminobenzoesäuremethylester [14], 4-Äthoxyanilin [15].

c) Für UV- und IR-Spektren von ähnlichen Acylaziminen s. [1], für IR-Spektren ähnlicher Aminimide s. [16] [17].

d) Für IR-Spektren ähnlicher Aminimide s. [16] [18].

Neben den in den Aziminen **4** abwesenden, in den Triazanen **3** aber deutlich sichtbaren zwei (NH)-Substrukturen, erwähnen wir die ausgedehntere Konjugation bei **4**, welche sich in dem um etwa 100 nm bathochrom verschobenen UV-Hauptmaximum, in den Verschiebungen der IR-Carbonylbanden und in den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der aromatischen Protonen äussert. Charakteristisch für die dipolare Struktur der Azimine sind die niederfrequente IR-Bande von $\text{O}=\text{C}(\text{N}(1))$ (vgl. [1]) und die hochfrequente Bande für $\text{O}=\text{C}(\text{N}(2))$, sowie die Unterschiede zwischen den $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen der beiden Carbonyl-C-Atome und zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der beiden Isopropylreste. Charakteristisch für das konjugierte Azimin-System ist die Tieffeldverschiebung von jeweils zwei aromatischen Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁸⁾. Deren Zuordnung als *ortho*-Protonen (*ortho* zum N-Atom) basiert auf dem Vergleich von **3c** mit **4c**, denn in **3c** liegen die aromatischen Protonensignale genügend weit voneinander und lassen sich durch Inkrementrechnungen [19] oder Vergleich mit jenen von 4-Aminobenzoesäure-methylester [20] zuordnen. In diesem Fall ist also der Übergang von einem π -Donor (Triazan) zu einem π -Akzeptor (Azimin) erkennbar (vgl. z. B. Aniline mit Nitrobenzolen [20]). Dementsprechend wurden auch bei **4a** und **4b** die Tieffeldsignale den *ortho*-Protonen zugeordnet.



Das $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum des Triazans **3a** zeigt drei Signale bei -260 ($J(\text{N},\text{H}) = 103$ Hz), -250 und -270 ($J(\text{N},\text{H}) = 85$ Hz) ppm für N(1), N(2) bzw. N(3). Die grössere Kopplung ordnet das erste Signal dem amidischen N(1) zu [21], die kleinere das dritte Signal dem anilinischen N(3). Dieses Spektrum ist demjenigen des Triazans **9** [10] sehr ähnlich. Für das entsprechende Azimin **4a** konnte bisher kein befriedigendes $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum gemessen werden; das Azimin **10** [1] zeigt ^{15}N -Signale bei -14 , -41 und -144 ppm [22].

Azimine besitzen im Prinzip zwei Stereoelemente, nämlich N(1),N(2) und N(2),N(3), so dass theoretisch vier Stereoisomere möglich sind. Bisher wurden bei Aziminen höchstens zwei Stereoisomere beobachtet [1] [23]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–4c** bei RT. geben den Eindruck einer einheitlichen Spezies, was auf die Anwesenheit eines einzigen Isomeren oder auf eine auf der $^1\text{H-NMR}$ -Skala rasche Umwandlung von zwei oder mehreren Isomeren hinweist. Beim Abkühlen der Probe bis zu -60° blieb das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** unverändert, dasjenige von **4c** jedoch erfuhr zuerst eine Verbreiterung gewisser Signale, dann wieder eine Verschärfung zu neuen Signalen. Eine Interpretation der beobachteten Veränderungen (s. *Exper. Teil*) aufgrund einer Azimin-Stereoisomerie ist aber nicht evident.

⁸⁾ Dieser Effekt bestätigt die in [1] für 2,3-Bis(4-methylphenyl)azimincarbonsäure-äthylester (**8**) getroffene Zuordnung des 2-Protonen- $^1\text{H-NMR}$ -Signals bei 8,30 ppm zu *ortho*-Protonen und erlaubt es nun, diese dem endständigen Arylrest an N(3) zuzuweisen.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und Dr. R. Hollenstein für das Messen der ^{15}N -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. S. [10]. – Die ^1H -NMR-Spektren wurden durchwegs als Spektren erster Ordnung analysiert und beschrieben. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für die aromatischen C-Atome der Azimine **4** ist hypothetisch. Der Ausdruck « ^1H -NMR-rein» bedeutet mindestens 95% rein, d.h., dass nur Signale der beschriebenen Verbindung im normal gemessenen ^1H -NMR-Spektrum sichtbar gewesen sind. MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochaufgelösten Spektren.

2. Herstellung der 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 3. – 2.1. *3-(4-Methylphenyl)-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3a)*. Analog zu der in [11] für den Diäthylester **1a** beschriebenen Methode wurde eine Lösung von 5,35 g (50 mmol) 4-Methylanilin in 15 ml Et_2O unter Rühren mit 10,1 g (50 mmol) Diazendicarbonsäure-diisopropylester (Azodicarbonsäure-diisopropylester, **1b**) versetzt und während 2 Tagen im Dunkeln bei RT. und dann über Nacht bei 0° stehengelassen, wonach das Produkt ausgefallen war. Filtration ergab 13,3 g (85%) ^1H -NMR-reines **3a** (Rohprodukt) als schwachgelbe Nadeln, Smp. 117–118,5°. Zweimalige Umkristallisation aus EtOH lieferte eine analytische Probe als farblose Nadelchen, Smp. 118,5–119,5°. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 286 (1500), 234 (12400). IR (KBr): 3322m und 3275m (NH), 2980m, 2938w, 1732s und 1696s (C=O), 1620m, 1518m, 1503m, 1467w, 1412w, 1383m, 1260s, 1240s, 1187m, 1105s, 1040m. ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7,28 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 7,00 (d, $J=8,5$, 2H, H–C(3') und H–C(5')); 6,68 (d, $J=8,5$, 2H, H–C(2') und H–C(6')); 6,45 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,93 (sept., $J=6,5$, 2H, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 2,22 (s, 3H, CH_3 –C(4')); 1,18 (d, $J=6,5$, 12H, 2(CH_3) $_2\text{CH}$). ^1H -NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 7,76 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 7,02 (d, $J=8,5$, 2H, H–C(3') und H–C(5')); 6,75 (d, $J=8,5$, 2H, H–C(2') und H–C(6')); 6,70 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,88 und 4,84 (je sept., $J=6,5$, je 1H, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 2,17 (s, 3H, CH_3 –C(4')); 1,18 und 1,16 (je d, $J=6,5$, 12H, 2(CH_3) $_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3): 156,6 und 155,5 (je s, 2 CO); 143,7 (s, C(1')); 130,5 (s, C(4')); 129,7 (d, C(3') und C(5')); 113,9 (d, C(2') und C(6')); 71,6 und 70,2 (je d, (CH_3) $_2\text{CH}$); 22,0 und 21,9 (je q, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 20,5 (q, CH_3 –C(4')). Die drei letztgenannten Signale im Höhenverhältnis ca. 2:2:1. ^{15}N -NMR (20,28 MHz, CDCl_3): –249,5 (N(2)); –260,4 (d, $J=102,5$, N(1)); –270,0 (d, $J=84,7$, N(3)). MS (70 eV): 309 (10, M^+), 120 (7), 119 (31), 108 (13), 107 (100, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$), 106 (81, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$), 104 (6), 103 (6), 92 (9), 91 (69, C_7H_7), 79 (16), 78 (9), 77 (21), 76 (9).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (309,37) Ber. C 58,24 H 7,49 N 13,58% Gef. C 58,47 H 7,70 N 13,82%

2.2. *3-(4-Äthoxyphenyl)triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3b)*. Analog der Umsetzung mit **1a** in [11] wurde ein Gemisch von 4,04 g (20 mmol) Diazendicarbonsäure-diisopropylester (Azodicarbonsäure-diisopropylester, **1b**) und 2,74 g (20 mmol) frisch destilliertem 4-Äthoxyanilin 1 Tag bei RT. im Dunkeln und 1 Tag bei 0° stehengelassen, mit 20 ml Et_2O trituriert und der ausgefallene Festkörper nach Kühlen bei 0° über Nacht abfiltriert, mit Et_2O gewaschen (Rohprodukt) und anschliessend in ca. 40 ml CHCl_3 gelöst. Das unlösliche Nebenprodukt, *N,N'*-Bis(4-äthoxyphenyl)-harnstoff (38 mg, < 1%) wurde abfiltriert, Smp. 228–234° ([24]: 232–234°). Das Material der CHCl_3 -Mutterlauge wurde eingedampft und deponierte zusammen mit dem Material der eingengten Et_2O -Waschlösung 2,38 g (35%) analysenreines **3b** in farblosen Nadelchen, Smp. 89,5–91° (Zers. unter Gasentwicklung). UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 295 (2800), 235 (13600). IR (KBr): 3310m und 3268m (NH), 2988m, 2940w, 1729s und 1712s (C=O), 1602w, 1511s, 1481w, 1470w, 1420w, 1388m, 1270s, 1241s. ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): 7,45 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 6,78 (s, 4H, H–C(2'), H–C(3'), H–C(5') und H–C(6')); 6,40 (br. s, 1H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,98 (sept., $J=6,5$, 2H, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 3,98 (q, $J=7$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,33 (t, $J=7$) und 1,23 (d, $J=6,5$, zusammen 15H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ und 2(CH_3) $_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3): 156,3 und 155,2 (je s, CO); 153,8 (s, C(4')); 139,5 (s, C(1')); 115,4 und 115,2 (je d, C(2'), C(3'), C(5') und C(6')); 71,2 und 69,8 (je d, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 63,7 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 21,6 und 21,5 (je q, 2(CH_3) $_2\text{CH}$); 14,6 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, die drei letztgenannten Signale im Höhenverhältnis ca. 2:2:1). MS: 339 (9, M^+), 196 (6), 177 (6), 150 (14), 149 (25),

138 (6), 137 (46, C₈H₁₁NO), 136 (100, C₈H₁₀NO), 122 (9), 121 (57, C₈H₉O), 109 (29), 108 (77), 106 (14), 103 (8), 94 (12), 93 (7), 91 (8), 88 (9), 81 (10), 80 (10), 77 (10), 76 (10), 74 (19).

C₁₆H₂₅N₃O₅ (339,40) Ber. C 56,62 H 7,42 N 12,38% Gef. C 56,61 H 7,57 N 12,44%

2.3. *3-(4-Methoxycarbonylphenyl)triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3c)*. Eine im Ultraschallbad hergestellte Lösung von 26,4 g (175 mmol) 4-Aminobenzoesäure-methylester in 50 ml THF wurde mit 35,3 g (175 mmol) **1b** versetzt und die Reaktionslösung während 8 Wochen im Dunkeln bei RT. stehengelassen. Filtration der ausgefallenen Kristalle, Waschen mit Et₂O und Trocknen bei RT./10⁻² Torr ergab 27,4 g (44%) ¹H-NMR- und anal. DC-reines Triazan **3c**, Smp. 139–140,5°, anal. DC (SiO₂, Et₂O, UV₂₅₄): R_f 0,55. Umkristallisation aus Toluol/AcOEt lieferte eine analytische Probe von **3c** als körnige, schwach gelbe Prismen, Smp. 140–141,5°. UV (C₂H₅OH): 280 (18000), 216 (9800). IR (KBr): 3340m und 3317m (NH), 2980m, 2940w, 1738s und 1692s (O=C(N,O)), 1715 (O=C(Ar)), 1603s, 1493m, 1432m, 1372m, 1290m, 1262s, 1173s, 1106s. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 7,90 (*d*, *J* = 8,5, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 7,29 und 6,83 (je *s*, je 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1) und HN(3)); 6,77 (*d*, *J* = 8,5, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 4,98 und 4,96 (je *sept.*, *J* = 6,5, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 3,81 (*s*, 3 H, CH₃O); 1,20 und 1,18 (je *d*, *J* = 6,5, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 166,8 (*s*, OC(Ar)), 156,1 und 155,4 (je *s*, 2 OC(N,O)); 150,1 (*s*, C(1')); 131,1 (*d*, C(3') und C(5')); 122,1 (*s*, C(4')); 111,9 (*d*, C(2') und C(6')); 71,8 und 70,2 (je *d*, 2 (CH₃)₂CH); 51,4 (*q*, CH₃O); 21,7 und 21,5 (je *q*, (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 353 (5, M⁺), 163 (19), 135 (41, C₈H₇O₂), 120 (42), 103 (6), 92 (11), 86 (16), 84 (25), 76 (7).

C₁₆H₂₃N₃O₆ (353,38) Ber. C 54,38 H 6,56 N 11,89% Gef. C 54,28 H 6,44 N 11,64%

Wenn die Reaktion bei 35° ausgeführt wurde, entstand als Nebenprodukt (ca. 30%) der in CHCl₃ unlösliche *N,N'*-Bis(4-methoxycarbonylphenyl)-harnstoff, Smp. 244–247° ([25]: 246°).

Die Triazane **3a–3c** liessen sich bei RT. unter Lichtausschluss einige Wochen unzersetzt aufbewahren.

3. Herstellung der 3-Aryl-azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 4. – 3.1. *Allgemeines*. Die Oxydation der Triazane und Aufarbeitung der Produkte wurde unter Lichtausschluss oder Rotlicht durchgeführt. Eine Lösung des Triazans in CH₂Cl₂ wurde unter N₂ auf –70° abgekühlt, mit 10 Moläquiv. festem K₂CO₃ und 1 Moläquiv. 85% Pb(OAc)₄⁹ aufs Mal unter Rühren versetzt. Das Gemisch wurde rasch (< 30 Min.) bis zu RT. erwärmt, auf vollständigen Pb(OAc)₄-Verbrauch mittels KI/Stärke-Papier überprüft und filtriert. Der Festkörper wurde mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat mit den Waschlösungen bei 20°/11 Torr und danach bei 0,01 Torr eingedampft, wobei das als Rohprodukt bezeichnete Azimin **4** zurückblieb. Weitere Reinigung der Azimine war nur durch rasche Lobar-Chromatographie bei 4° möglich.

3.2. *3-(4-Methylphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4a)*. Aus 1,24 g (4 mmol) **3a** (Rohprodukt aus *Exper. 2.1*) in 15 ml CH₂Cl₂, 5,52 g (40 mmol) K₂CO₃ und 2,08 g (4 mmol) 85% Pb(OAc)₄⁹ entstanden 1,16 g **4a** als Rohprodukt in Form eines gelben Öls, das nach ¹H-NMR (90 ± 5%) rein war, d.h. Ausbeute ca. 85%. Davon lieferten 210 mg nach präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 5 ml/Min., Säule A) bei 4° in einer ersten Fraktion 146 mg (also 65% Ausbeute) ¹H-NMR-reines **4a** als hellgelbes Öl, anal. DC (SiO₂, Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,45. UV (C₂H₅OH): 363 (19900), 238 (6200). IR (Film): 2985m, 2940w, 1813s (O=C–N(2)), 1782m, 1740w, 1682s (O=C–N(1)), 1635w, 1607m, 1497m, 1470m, 1258s, 1220s, 1110s, 1078s. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8,10 (*d*, *J* = 8,5, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 7,26 (*d*, *J* = 8,5, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 5,24 und 4,99 (je *sept.*, *J* = 6,5, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,39 (*s*, 3 H, CH₃–C(4')); 1,46 und 1,34 (je *d*, *J* = 6,5, zusammen 12 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, –60°): unverändert wie bei RT. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 160,9 (*s*, OC–N(2)); 151,0 (*s*, OC–N(1)); 142,9 und 141,5 (je *s*, C(1') und C(4')); 129,3 und 127,6 (je *d*, C(2') und C(6'), C(3') und C(5')); 76,8 und 70,6 (je *d*, (CH₃)₂CH); 21,9, 21,5 und 21,2 (je *q*, (CH₃)₂CH, CH₃–C(4'), (CH₃)₂CH, Intensitätsverhältnis ca. 2:1:2). MS (15 eV): 307 (2, M⁺), 218 (3), 206 (2, C₁₁H₁₄N₂O₂), 193 (8), 151 (14), 130 (12), 119 (58, C₇H₇N₂), 107 (13, C₇H₉N), 106 (75, C₇H₈N), 92 (35), 91 (100, C₇H₇), 90 (20), 89 (6), 88 (14), 70 (5).

C₁₅H₂₁N₃O₄ (307,35) Ber. C 58,62 H 6,89 N 13,67% Gef. C 58,36 H 7,17 N 13,74%

⁹) Das von uns verwendete Pb(OAc)₄ enthielt 15% AcOH.

Eine zweite Fraktion ergab 16 mg (6%) nach $^1\text{H-NMR}$ ($90 \pm 5\%$) reinen 3-(4-Methylphenyl)triazen-1,3-dicarbonsäure-diisopropylester als Öl, nach Kristallisation aus Petroläther, Smp. 94,5–96°, anal. DC (SiO_2 , Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,31, identisch mit dem in [13] erhaltenen Produkt der Photolyse des Azimins 4a.

Versuche, das oben als Rohprodukt bezeichnete 4a destillativ (statt chromatographisch) weiter zu reinigen, führten zu Zersetzung unter Gasentwicklung.

Ein Ansatz¹⁰⁾ mit 6,19 g (20 mmol) 3a in 75 ml CH_2Cl_2 , 27,64 g (200 mmol) K_2CO_3 und 10,43 g (20 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ bei normalem Laborlicht lieferte, nach in zwei Portionen bei 4° ausgeführter präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 63 ml/Min., Säule C), in den beiden ersten Fraktionen 4,37 g (71%) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4a als hellgelbes Öl, nach Stehen bei –20° mit 10 ml Pentan und 1 ml Et_2O 2,90 g (47%) 4a als hellgelbes Pulver, Smp. 36–38°. Umkristallisation aus Pentan bei –27° lieferte reines 4a als gelbes Pulver, Smp. 45–46°.

3.3. 3-(4-Äthoxyphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4b). Aus 680 mg (2 mmol) 3b (Rohprodukt aus Exper. 2.2) in 15 ml CH_2Cl_2 , 2,76 g (20 mmol) K_2CO_3 und 1,04 g (2 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ entstanden 685 mg 4b als Rohprodukt in Form eines orange-roten Öls, das nach $^1\text{H-NMR}$ ($85 \pm 5\%$)-rein war, d.h. Ausbeute ca. 86%. Davon lieferten 240 mg nach präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 3,8 ml/Min., Säule A) bei 4° 117 mg (also 50% Reaktionsausbeute) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4b als hellgelbes Öl, welches bei –70° teilweise als grobe Prismen auskristallisierte, anal. DC (SiO_2 , Et_2O): R_f 0,60. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 382 (23100), 248 sh (5900), 231 (6200). IR (Film): 2987m, 2942w, 1812s (O=C–N(2)), 1778w, 1675s br. (O=C–N(1)), 1602s, 1565m, 1500m, 1475m, 1245s, 1225s, 1158s, 1108s, 1073s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 8,35 (d, $J=9$, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 6,96 (d, $J=9$, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 5,25 und 5,01 (je sept., $J=6$, 2 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4,10 (q, $J=6,5$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,46 und 1,35 (je d, $J=6$) und 1,43 (t, $J=6,5$, zusammen 15 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3 , Cr(acac)₃-Zusatz): 161,3 und 161,2 (je s, C(4') und OC–N(2)); 151,3 (s, OC–N(1)); 138,4 (s, C(1')); 131,0 (d, C(3') und C(5')); 114,5 (d, C(2') und C(6')); 76,8 und 69,9 (je d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 64,1 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 22,1 und 21,3 (je q, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 14,7 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). MS (15 eV): 337 (2, M^+), 242 (11), 223 (20), 181 (35), 164 (5), 163 (28), 153 (9), 150 (10), 149 (49, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$), 137 (6), 135 (26, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$), 132 (7), 130 (11), 122 (45), 121 (54, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$), 120 (5), 109 (8), 108 (8), 107 (7), 106 (70), 94 (37), 88 (15), 42 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$ (337,38) Ber. C 56,96 H 6,87 N 12,46% Gef. C 56,02 H 6,74 N 11,83%

Ein Ansatz¹⁰⁾ mit 6,80 g (20 mmol) 3b in 150 ml CH_2Cl_2 , 27,64 g (200 mmol) K_2CO_3 und 10,43 g (20 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ bei normalem Laborlicht lieferte, nach in zwei Portionen bei 4° ausgeführter präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 63 ml/Min., Säule C), in den beiden ersten Fraktionen 4,40 g (65%) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4b als hellgelbes Öl.

Die beiden zweiten Fraktionen, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,41, lieferten nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 0,64 g (9%) $^1\text{H-NMR}$ -reinen 3-(4-Äthoxyphenyl)triazen-1,3-dicarbonsäure-diisopropylester als beige Nadelchen, Smp. 106,5–107° (Zers. unter Gasentwicklung), identisch mit dem in [13] erhaltenem Produkt der Photolyse des Azimins 4b.

3.4. 3-(4-Methoxycarbonylphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4c). Aus 1,77 g (5 mmol) 3c (Rohprodukt aus Exper. 2.3) in 45 ml CH_2Cl_2 , 6,91 g (50 mmol) K_2CO_3 und 2,61 g (5 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ entstanden 1,73 g 4c als Rohprodukt in Form eines zähflüssigen, braunen Öls, das nach $^1\text{H-NMR}$ ($55 \pm 5\%$)-rein war, d.h. Ausbeute ca. 50% und (als einzige andere identifizierbare Substanz) ($10 \pm 5\%$) N-(4-Methoxycarbonylphenyl)carbaminsäure-isopropylester (6) enthielt. Ein Teil des Öls, nämlich 1,07 g, wurde mit präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 9,5 ml/Min.) bei 4° chromatographiert:

Die erste Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,44, ergab nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 118 mg (also 12% Ausbeute) $^1\text{H-NMR}$ -reinen N-(4-Methoxycarbonylphenyl)-N-(isopropoxycarbonyl)carbaminsäure-diisopropylester (5) als weisses Pulver, Smp. 61–63°, nach einer weiteren Umkristallisation, Smp. 63–64°. Alle Spektraldaten sind mit der in [13] nach Photolyse von 4c und thermischer Zersetzung des Photoprodukts erhaltenen Verbindung 5 identisch.

¹⁰⁾ Hr. H. Hilpert hat die Azimine 4a–4c in unserem Laboratorium auch in grösserem Maßstab hergestellt; seine Erfahrungen sind in den hier angegebenen Beschreibungen ebenfalls berücksichtigt.

Die zweite Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,33, lieferte 494 mg (45%) $^1\text{H-NMR}$ -reines **4c** als gelbes Öl. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 361sh (11700), 352 (12900), 259 (8900), 231 (11300). IR (Film): 2995m, 2960m, 1820s ($\text{O}=\text{C}-\text{N}(2)$), 1785m, 1730s ($\text{O}=\text{C}(\text{Ar})$), 1692s ($\text{O}=\text{C}-\text{N}(1)$), 1630m, 1610m, 1508m, 1472m, 1440m, 1416m, 1280s br., 1250s br., 1215s br., 1110s br. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 8,10 und 7,75 (je *d*, beide $J=8,5$, je 2 H, $\text{H}-\text{C}(2')$, $\text{H}-\text{C}(3')$, $\text{H}-\text{C}(5')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,15 und 4,85 (je *sept.*, $J=6,5$, 2 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,96 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,47 und 1,31 (je *d*, $J=6,5$, zusammen 12 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). Einstrahlen bei 7,75 (*d*) ergab 8,10 (*s*). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, 22°): 8,03 (*d*, $J=8,5$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{H}-\text{C}(5')$); 7,71 (br. *d*, $J=8,5$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,11 und 4,80 (je *sept.*, $J=6,3$, je 1 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,86 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,38 und 1,23 (je *d*, $J=6,3$, je 6 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, -17°): 8,02 (br. *d*, $J=8,5$); 7,90 (br. *s*); 5,12 und 4,81 (je br. *s*); 3,81 (*s*); 1,34 (*d*, $J=6,3$); 1,19 (*d*, verbreitert, $J=6,3$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, -60°): 8,07 (*s*, 4 H, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{H}-\text{C}(5')$, $\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,20 und 4,86 (je *sept.*, $J=6,3$, je 1 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,83 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,37 und 1,24 (je *d*, $J=6,3$, je 6 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): 166,0 (*s*, $\text{OC}(\text{Ar})$); 160,1 (*s*, $\text{OC}-\text{N}(2)$); 150,6 (br. *s*) und 150,2 (*s*, $\text{C}(1')$ und $\text{OC}-\text{N}(1)$); 129,9 (*s*, $\text{C}(4')$); 129,9 (*d*, $\text{C}(3')$ und $\text{C}(5')$); 125,0 (br. *d*, $\text{C}(2')$ und $\text{C}(6')$); 77,0 und 72,4 (je *d*, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 52,2 (*q*, CH_3O); 21,6 und 21,2 (je *q*, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 237 (10), 226 (6), 195 (21), 182 (7), 178 (9), 167 (7), 165 (5), 164 (13), 163 (8, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$), 151 (12, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$), 146 (6), 139 (11), 135 (27, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$), 120 (19), 111 (5), 106 (10), 105 (10), 104 (10), 103 (6), 79 (4), 77 (9), 76 (5), 75 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ (351,37) Ber. C 54,69 H 6,02 N 11,96% Gef. C 55,25 H 6,37 N 11,40%

Unter Lichteinfluss und beim Stehenlassen bei RT. zersetzte sich **4c** unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung.

Die dritte Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,24, ergab 96 mg (13%) $^1\text{H-NMR}$ -reinen Ester **6** als farblose Nadeln, Smp. nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 145–147°. Alle Spektraldaten sind mit denen des in [13] durch Photolyse von **4c** erhaltenen Nebenprodukts **6** identisch.

Die vierte Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,11, ergab 77 mg (ca. 5%) nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 65%-reinen 1-(4-Methoxycarbonylphenyl)triazen-3-carbonsäure-isopropylester (**7**), identisch mit der in [13] durch Umsatz von **4c** mit Pyrrolidin erhaltenen Verbindung **7**.

Ein Ansatz¹⁰) mit 6,36 g (18 mmol) Triazan **3c** in genau gleicher Weise, aber bei normalem Laborlicht, und mit gleicher Aufarbeitung wie für die grösseren Ansätze in *Exper.* 3.2 und 3.3 beschrieben, ergab dieselben Produkte in vergleichbaren Ausbeuten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 217 (1982).
- [2] O. A. Lukyanov, Yu. B. Salamonov & B. N. Khasapov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981, 2404.
- [3] K. T. Potts, A. J. Elliot, G. R. Titus, D. Al-Hal, P. F. Lindley, G. V. Boyd & T. Norris, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1981, 6292 und dort zitierte Literatur.
- [4] K. Burger, O. Dengler, A. Gieren & V. Lamm, *Chem. Ztg.* 106, 408 (1982); D. Bell & A. E. Tipping, *J. Fluorine Chem.* 10, 567 (1978).
- [5] J. F. Bunett, *Pure Appl. Chem.* 53, 305 (1981).
- [6] G. Zinner & T. Krause, *Arch. Pharm.* 310, 704 (1977); W. Opolzer & H. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1711.
- [7] R. O. C. Norman, R. Purchase & C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1972, 1701.
- [8] T. Shimizu, Y. Hayashi, S. Ishikawa & K. Teramura, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 55, 2456 (1982); R. O. C. Norman, R. Purchase & C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1972, 1692; J. B. Aylward, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1495; W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward & R. O. C. Norman, *ibid.* 1969, 2587.
- [9] G. Just & K. Dahl, *Tetrahedron* 24, 5251 (1968).
- [10] N. Egger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 66, 1416 (1983).
- [11] G. S. Misra & S. B. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.* 37, 177 (1960).

- [12] *O. Diels*, Justus Liebigs Ann. Chem. 429, 1 (1922); *R.A. Lee*, Dissertation, University of Cincinnati 1976.
- [13] *H. Hilpert, N. Egger, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, in Vorbereitung.
- [14] *P. Grammaticakis*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, 220.
- [15] Sadtler Standard Ultra Violet Spectra 5, 1286 (1975).
- [16] *W.S. Wadsworth & W.D. Emmons*, J. Org. Chem. 32, 1279 (1967).
- [17] *M. Liler & D.G. Morris*, J. Chem. Soc., Perkin I 1977, 909; *J. Streith, J.P. Luttringer & M. Nastasi*, J. Org. Chem. 1971, 36.
- [18] *M. Takahashi, K. Takiguchi & S. Imaizumi*, Synthesis 1982, 155.
- [19] *E. Pretsch, C. Clerc, J. Seibl & W. Simon*, «Strukturaufklärung organischer Verbindungen», Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- [20] The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, Heyden, London 1978.
- [21] *G.J. Martin, M.L. Martin & J.P. Guesnard*, '¹⁵N-NMR Spectroscopy' in P. Diehl, E. Fluck & R. Kosfeld (ed.), 'NMR Basic Principles and Progress', Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981, Vol. 18.
- [22] *H. Hilpert, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, unveröffentlicht.
- [23] *C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta 64, 1219 (1981).
- [24] *J.K. Thomson & F.J. Wilson*, J. Chem. Soc. 1933, 1262.
- [25] *T. Zincke & B. Helmert*, Justus Liebigs Ann. Chem. 291, 332 (1896).