

84. Azimine. I. Bildung und Stereoisomerie von 2,3-Diaryl- und 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen¹⁾

von Lienhard Hoesch²⁾, Martin Karpf³⁾, Esra Dunkelblum⁴⁾ und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 74–76, 8001 Zürich

(3. II. 77)

Azimes. I. Synthesis and Stereoisomerism of 2,3-Diaryl- and 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimes¹⁾

Summary

Special examples of a new class of compounds, the open-chain azimes (1), have been prepared and their properties examined.

Addition of phthalimido-nitrene (4), generated by lead tetraacetate oxidation of *N*-aminophthalimide (3), to *cis*- and *trans*-azobenzene (6 and 5), -azo-*p*-toluene (8 and 7), and to *trans*-azomethane (9), -azoethane (10) and -azo- α -phenylethane (11) afforded the separable *cis*- and *trans*-isomers of 2,3-diphenyl- (12 and 13), 2,3-di-*p*-tolyl- (14 and 15), 2,3-dimethyl- (16 and 17), 2,3-diethyl- (18 and 19) and 2,3-di-(α -phenylethyl)-1-phthalimido-azimes (20 and 21) in different ratios (see *Scheme 1*).

The constitution of the nitrene azo compound adducts as azimes was derived from their properties, especially from the conjugation effect (visible in the UV. spectra) of the aryl-substituted compounds and from the non-equivalence (shown by the ¹H-NMR. spectra) of the substituents on the two nitrogen atoms derived from the azo compounds. This evidence excluded the triaziridine 22 and an alternative azime constitution 23 for the adducts.

Of the two stereoisomers obtained for each of the azimes, the aryl-substituted examples 12/13 and 14/15 were readily interconverted by warming in solution, the *cis*-isomers 12 and 14 exceeding the *trans*-isomers 13 and 15 in the equilibrium. The dialkyl-azimes appear to be configurationally more stable, since interconversion of the dimethyl-azimes 16 and 17 was not possible under the same conditions, and also not before another thermal reaction took place (see below).

The identification of the N(2)–N(3) bond as the stereogenic center, *i.e.* that the stereoisomerism of the azimes is due to the difference in relative position at N(2) and N(3) of the substituents derived from the azo compounds, as well as a configurational assignment was possible in the aryl-substituted examples on the basis of the UV. spectroscopic comparison of the isomeric azimes with the corresponding

¹⁾ Teilweise vorgetragen in der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne am 7./8. Mai 1971 und als Autoreferat veröffentlicht [1].

²⁾ Teilweise aus der Dissertation von L. Hoesch, Zürich 1974.

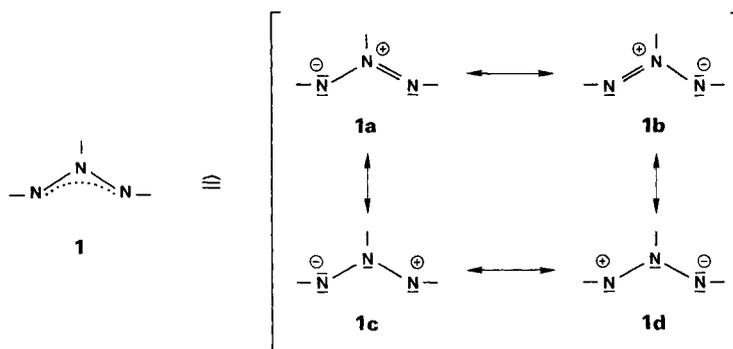
³⁾ Teilweise aus der Diplomarbeit von M. Karpf, Zürich 1971.

⁴⁾ Postdoctoral Fellow, Universität Zürich 1968–1970. Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel.

stereoisomeric azoxy compounds: The *cis*-azimines **12** and **14** showed absorptions similar to those of *cis*-azoxybenzene and *cis*-azoxy-*p*-toluene, and the *trans*-azimines **13** and **15** showed absorptions similar to those of the respective *trans*-azoxy compounds. With respect to the configuration of the alkyl-substituted azimines, it was observed that the isomers **17** and **19**, which from their formation and chromatographic behaviour are likely to be the *trans*-isomers, show a visible coupling (~ 1 Hz) between the two H(α)'s in the $^1\text{H-NMR}$. spectrum, whereas the dimethyl isomer **16** (*cis*) does not exhibit such a coupling.

Thermal treatment of four azimines, namely **12**, **14**, **16** and **17**, in solution for a longer time afforded the corresponding N, N'-disubstituted N, N'-phthaloyl-hydrazines **27**, **28** and **29**. The order of velocity of this fragmentation with nitrogen extrusion was $12/13 \approx 14/15 > 16(\textit{cis}) > 17(\textit{trans})$.

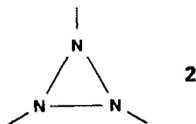
1. Einleitung. – Azimine (**1**) sind Verbindungen mit drei Stickstoffatomen in einer Kette, in der jedes Stickstoffatom noch einen einfach gebundenen Substituenten trägt. Nach *Huisgen* [2] gehören sie zur Klasse der intern oktettstabilisierten 1,3-Dipole. Die vier dipolaren Grenzformeln **1a** bis **1d**, die zur Beschreibung der Aziminfunktion herangezogen werden müssen, fassen wir im folgenden durch Formeln vom Typ **1** zusammen, deren punktierte Bindungen die Delokalisierung der formalen Ladungen über alle drei Zentren andeuten sollen.



Azimine sind von Interesse wegen ihrer möglichen Reaktivität als 1,3-Dipole [2] [3] und wegen der potentiellen Valenzisomerie mit den noch unbekannt⁵⁾ Triaziridinen (**2**) [4] [5].

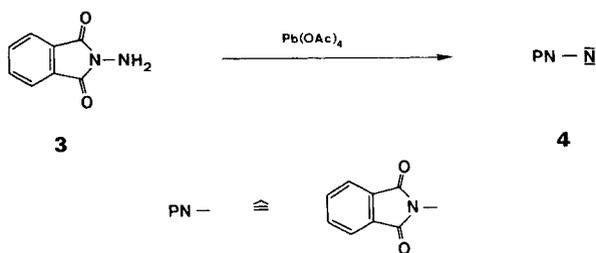
Bisher sind nur cyclische und semicyclische⁶⁾ Azimine mit zusätzlicher Stabilisierung bekannt [5]. Wir beschreiben hier erstmals offenkettige Azimine; unsere

- ⁵⁾ Neben der Annahme von Triaziridinen (**2**) als Zwischenprodukten wurde in einigen Fällen sogar deren Isolierung postuliert [6] [7]; für ein Beispiel [6] wurde später [5] gezeigt, dass es sich um Azimine (cyclische⁶⁾) handelt, in anderen Fällen [7] sind die Angaben für eine sichere Strukturbeurteilung zu spärlich.
- ⁶⁾ Unter cyclischen bzw. semicyclischen Aziminen verstehen wir (vgl. auch [5]) solche, in denen alle drei (s. z.B. [5] [8] [10]) bzw. zwei (s. z.B. [9] [11]) Stickstoffatome in ein Ringsystem eingebaut sind. Alle bisher beschriebenen Azimine waren insofern weniger charakteristische Spezialfälle, als eine Stabilisierung durch Einbau von zwei oder allen drei Stickstoffatomen in ein heteroaromatisches Ringsystem oder durch Acylsubstitution zu erwarten war.



Beispiele tragen den Phthalimido-Substituenten (PN-) ⁷⁾ in 1-Stellung, N(1), und zwei gleiche Aryl- oder Alkyl-Gruppen an den beiden anderen Stickstoffatomen, N(2) und N(3).

2. Synthesen. – Die bisher bekannten Azimine wurden überwiegend durch Alkylierung, Arylierung oder Aminierung an N(2) von 1,3-disubstituierten Triazenen [8], durch Umlagerung von disubstituierten Triazenen [9] oder durch Reaktion von Nitrenen ⁸⁾ mit Azoverbindungen [10] [11] erhalten. Wir stiessen auf Azimine, als wir unsere Untersuchungen über die Addition des oxydativ aus *N*-Aminophthalimid (**3**) erzeugbaren Phthalimido-nitrens (**4**) an Olefine [12] auf die Reaktion von **4** mit Azoverbindungen ausdehnten.



Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**3**) in Gegenwart aromatischer und aliphatischer Azoverbindungen unter Zusatz von Kaliumcarbonat ⁹⁾ in Dichlormethan bei Temperaturen zwischen -20° und 0° führte zu Gemischen von jeweils zwei isomeren Phthalimidonitren-Azo-Addukten. Die Isomeren liessen sich durch Chromatographie an Kieselgel bei etwa 0° voneinander trennen ¹⁰⁾.

In *Schema 1* sind die eingesetzten Azoverbindungen und die erhaltenen Produkte aufgeführt. Von den aromatisch substituierten Azoverbindungen wurden jeweils beide Isomeren, **5** und **6** bzw. **7** und **8** separat, in den aliphatisch substituierten Fällen nur das stabilere Isomere eingesetzt. Die in *Schema 1* angegebene Konfiguration der Azo-Ausgangssubstanzen entstammt der Literatur (für **5** und **6** [14], für **7** und **8** [15], für **9** [16]). Im Fall von **10** und **11** wird auf die *trans*-Konfiguration ¹¹⁾ aus der

⁷⁾ Die Abkürzung PN- für den Phthalimido-Substituenten soll auch in der Folge (s. Formeln) gebraucht werden.

⁸⁾ Nicht in allen diesen Fällen darf das intermediäre Auftreten von Nitrenen als gesichert gelten.

⁹⁾ Arbeitet man ohne Kaliumcarbonatzusatz, so bilden sich die 1-Phthalimido-azimine in nur kleineren Ausbeuten. Dieser Effekt soll noch untersucht werden.

¹⁰⁾ Ausserdem wurde durch die Konkurrenzreaktion des Nitrens **4** mit dem *N*-Aminoimid **3** auch Phthalimid gebildet (vgl. [13]).

¹¹⁾ Wir benutzen hier die *cis/trans*-Nomenklatur zur Spezifizierung der isomeren Azoverbindungen sowie der Azimine und Azoxyverbindungen, wobei sich *cis* und *trans* auf die relative Lage der zwei Kohlenstoffsubstituenten an benachbarten Stickstoffatomen beziehen. Die *E/Z*-Nomenklatur würde analoge Lagen dieser Substituenten in den Ausgangs- und Endsubstanzen mit gegensätzlichen Symbolen spezifizieren.

Bildungsweise (thermodynamische Kontrolle) geschlossen. Zur Ableitung der in *Schema 1* angegebenen Konstitution und Konfiguration der Produkte siehe Abschnitte 3 und 4.

*Schema 1*¹²⁾

R	R-N=N-R	PN-N	PN \rightsquigarrow N ¹ N ² N ³ R	+	PN \rightsquigarrow N ¹ N ² N ³ R
	5 <i>trans</i>	→	12 28%	+	13 6%
	6 <i>cis</i>	→	12 79%	+	13 3%
	7 <i>trans</i>	→	14 15%	+	15 7%
	8 <i>cis</i>	→	14 93%	+	15 3%
CH ₃ -	9 <i>trans</i>	→	16 2%	+	17 40%
CH ₃ CH ₂ -	10 <i>trans</i>	→	18 ¹³⁾	+	19 57%
	11 <i>trans</i>	→	20 ¹⁴⁾	+	21 47%

Mit allen Azoverbindungen **5** bis **11** bildeten sich jeweils zwei stereoisomere 1-Phthalimido-azimine, wobei im Falle der Addition von **4** an die Azoverbindungen **10** und **11** nur das Hauptisomere rein isoliert wurde¹³⁾¹⁴⁾. Dort, wo stereoisomere Azoverbindungen eingesetzt wurden, erhielten wir aus beiden das gleiche Isomerenpaar von Aziminen, nämlich **12** und **13** bzw. **14** und **15**. Die Konfiguration der Azimine wird im Abschnitt 4 behandelt.

Es ist bemerkenswert, dass die Addition an die *cis*-Azoverbindungen **6** und **8** merklich bessere Ausbeuten¹²⁾ an Aziminen lieferte als diejenige an die entsprechenden *trans*-Azoverbindungen **5** und **7**¹⁵⁾. Weiter wollen wir festhalten, dass sowohl die *cis*- (**6** und **8**) wie auch die *trans*- (**5** und **7**) aromatischen Azoverbindungen jeweils zum *cis*-Azimin **12** bzw. **14** als Hauptprodukt führten, während die nur in *trans*-Konfiguration eingesetzten aliphatischen Azoverbindungen **9**, **10** und **11** unter Konfigurationserhaltung die *trans*-Azimine **17**, **19** und **21** als stark überwiegende Hauptprodukte lieferten. Allerdings war auch mit den aromatischen Azoverbindungen ein gewisses Mass an Konfigurationserhaltung zu beobachten, indem die *cis*-Isomeren **6** und **8** praktisch ausschliesslich die *cis*-Azimine **12** und **14** ergaben, während aus den *trans*-Isomeren **5** und **7** bei gesamthaft schlechteren Ausbeuten immerhin ein

¹²⁾ Die in *Schema 1* angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die nach Kristallisation rein erhaltenen Produkte, mit Ausnahme von **18**¹³⁾ und **20**¹⁴⁾.

¹³⁾ **18** wurde nur chromatographisch beobachtet (s. exper. Teil).

¹⁴⁾ **20** wurde als nicht kristallisiertes, aber ¹H-NMR.-spektroskopisch reines Rohprodukt in nur 1–2% Ausbeute erhalten.

¹⁵⁾ Ein analoger Reaktivitätsunterschied wird von aromatischen *cis*- und *trans*-Azoverbindungen bei der Oxydation mit Peressigsäure zu Azoxyverbindungen gefunden [17].

beträchtlicher Anteil an *trans*-Azimin entstand, nämlich $\sim 1/5$ **13** aus **5** und sogar $1/3$ **15** aus **7**. Die unterschiedlichen Befunde mit den *cis*- und *trans*-Azoverbindungen sind offensichtlich nicht in Einklang mit der Hypothese, dass zunächst eine Konfigurationserhaltende Addition des Nitrens **4** und dann eine Stereoisomerisierung erfolgt. Es ist möglich, dass sich die Azoverbindungen vorgängig der Nitrenaddition partiell isomerisieren, wobei dann die grössere Reaktivität der *cis*-Isomeren **6** und **8** zum Zuge kommt.

3. Konstitution der Azimine 12 bis 21. – Die Massenspektren und Elementaranalysen unserer Produkte **12** bis **21** weisen diese als (1:1)-Addukte aus dem Nitren **4** und der jeweiligen Azoverbindung aus. Die IR.-Spektren aller Addukte zeigen die für den Phthalimido-Substituenten charakteristischen Signale bei 1790 bis 1760 cm^{-1} und 1740 bis 1710 cm^{-1} . Dies und die Tatsache, dass in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produkte (s. Tab. 1) nur Signale auftreten, die den Phthalimido-Protonen (von PN-) und den intakten Substituenten (R) der eingesetzten Azoverbindungen zuzuordnen sind, impliziert, dass die (1:1)-Addukte **12** bis **21** durch Verknüpfung des Nitren-Stickstoffatoms von **4** mit einem oder beiden Stickstoffatomen der Azokomponente gebildet worden sein müssen.

Die vollkommene Analogie der Bildungsweise, des chromatographischen Verhaltens, der thermischen Zersetzungsreaktion unter Verlust von Stickstoff (s. Abschnitt 5 und [18]) und die weitgehende Ähnlichkeit des massenspektrometrischen Zerfallsmusters (s. Tab. 2) legen es nahe, allen Addukten **12** bis **21** dieselbe zentrale funktionelle Gruppe zuzuordnen. Wir werden daher im folgenden unsere Argumente zur Konstitutionsableitung als gültig für die ganze Klasse betrachten, auch wenn sie sich aus den Eigenschaften nur einzelner Addukte herleiten.

Die in Analogie zum Resultat der Addition von Nitrenen an Olefine nicht *a priori* von der Hand zu weisende Triaziridin-Konstitution **22** für die Addukte an Azoverbindungen lässt sich sofort ausschliessen – einerseits durch die Langwelligkeit der UV.-Absorption der aromatisch substituierten Beispiele **12** bis **15** und andererseits durch die bei relativ tiefem Feld auftretenden Signale für die α -Protonen der Alkylsubstituenten¹⁶⁾ in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der aliphatisch substituierten Beispiele (s. Tab. 1).

Weiterhin wird in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller isolierten Addukte¹⁷⁾ Nichtäquivalenz der ursprünglich an den Azostickstoffatomen sitzenden Substituenten beobachtet. Unter der Voraussetzung, dass es sich bei den isomeren Adduktepaaren **12/13**, **14/15**, **16/17**, **18/19** und **20/21** tatsächlich um Stereoisomere handelt (s. Abschnitt 4), schliesst dies die Triaziridinstrukturen **22** ebenfalls aus, denn nur in einem der drei möglichen Stereoisomeren, nämlich in **22a**, wäre Nichtäquivalenz der Substituenten R zu erwarten.

¹⁶⁾ Siehe die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aliphatisch substituierter Azoxyverbindungen im Vergleich zu denen isomerer Oxadiaziridine [4] [19].

¹⁷⁾ Bei den Diphenyl-aziminen **12** und **13** lässt sich die Nichtäquivalenz der beiden Phenylsubstituenten wegen der Kompliziertheit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht erkennen. Sie folgt jedoch aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **12** und **13** [18] und aus den $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektren der in 2,3-Stellung zu **12** und **13** isotopisomeren Azimine (s. [18]).

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ - und UV -Spektren der 1-Phthalimido-azimine **12** bis **17** und **19** bis **21**

Azimin	R (Konfig. an N(2), N(3))	Smp. ^{a)}	$^1\text{H-NMR}$. in CDCl_3 [ppm (δ); J (Hz)]	UV. [nm (ϵ) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$]
12	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (<i>cis</i>)	133°	7,95–6,65/ <i>m</i>	Max. 342 (6750) Max. 217 (37600)
13	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (<i>trans</i>)	131°	8,35–7,25/ <i>m</i>	Max. 338 (16400) Sch. 314 (12170) Max. 222 (36100)
14	$-\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>cis</i>)	86°	8,0–6,5/ <i>m</i> , 12H 2,33/ <i>s</i> , 3H 2,18/ <i>s</i> , 3H	Max. 345 (7240) Sch. 268 (12480)
15	$-\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (<i>trans</i>)	134°	8,1–7,0/ <i>m</i> , 12 H 2,38/ <i>s</i> , 3 H 2,26/ <i>s</i> , 3 H	Max. 342 (18300) Sch. 313 (12070) Max. 216 (38000)
16	$-\text{CH}_3$ (<i>cis</i>)	138 –142°	7,9–7,6/ <i>m</i> , 4H 4,01/ <i>s</i> , 3 H 3,34/ <i>s</i> , 3 H	Max. 277 (7775) Sch. 235 (15000)
17	$-\text{CH}_3$ (<i>trans</i>)	149°	8,0–7,7/ <i>m</i> , 4H 3,91/ <i>q</i> ($J=1$), 3 H 3,49/ <i>q</i> ($J=1$), 3 H	Sch. 296 (2570) Max. 288 (2950) Sch. 255 (3340) Max. 237,5 (14800)
19	$-\text{C}_2\text{H}_5$ (<i>trans</i>)	110°	8,0–7,7/ <i>m</i> , 4H 4,15/ <i>q</i> \times <i>t</i> ($J=7$ & 1), 2H 3,65/ <i>q</i> \times <i>t</i> ($J=7$ & 1), 2H 1,46/ <i>t</i> ($J=7$), 3 H 1,42/ <i>t</i> ($J=7$), 3 H	Sch. 256,5 (15520) Max. 244 (21330) Sch. 239 (21100) Max. 218,5 (29520)
20	$-\text{CHC}_6\text{H}_5$ (<i>cis</i>) CH_3	Öl ¹⁴⁾	7,7–7,1/ <i>m</i> , 14H 5,53/ <i>q</i> ($J=7$), 1 H 5,13/ <i>q</i> ($J=7$), 1 H 1,78/ <i>d</i> ($J=7$), 3 H 1,41/ <i>d</i> ($J=7$), 3 H	nicht gemessen, da das Produkt nicht analytisch rein war
21	$-\text{CHC}_6\text{H}_5$ (<i>trans</i>) CH_3	135°	8,0–7,1/ <i>m</i> , 14H 5,70/ <i>q</i> ($J=7$), 1 H 5,42/ <i>q</i> ($J=7$), 1 H 1,80/ <i>d</i> ($J=7$), 3 H 1,64/ <i>d</i> ($J=7$), 3 H	Sch. 264 (15140) Max. 259 (15540)

^{a)} Bei allen 1-Phthalimido-aziminen Gasentwicklung beim Schmelzen.

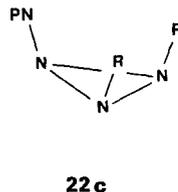
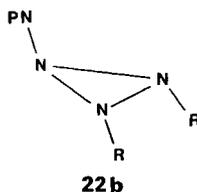
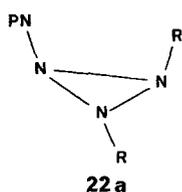


Tabelle 2. Vergleich der Pike in den Massenspektren (m/e %) der 1-Phthalimido-azimine mit Interpretationsvorschlägen^{a)}

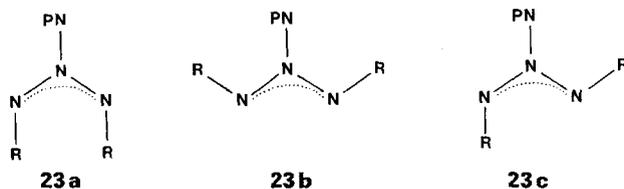
Pik-Interpretation	Nr. R = Konfig.	12 C ₆ H ₅ <i>cis</i>	13 C ₆ H ₅ <i>trans</i>	14 <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ <i>cis</i>	15 <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ <i>trans</i>	16 CH ₃ <i>cis</i>	17 CH ₃ <i>trans</i>	19 C ₂ H ₅ <i>trans</i>	21 CHCH ₃ C ₆ H ₄ <i>trans</i>
a) <i>M</i>		342/2	342/2	370/2	370/2	218/2	218/3	246/5	398/0,1
b) <i>M</i> - N ₂ ^{b)}		314/12	314/10	342/30	342/41	190/29	190/1	218/1	370/0,1
c) PN-R		223/5	223/5	237/17	237/21	^{c)}	^{c)}	^{c)}	251/0,8
d) R-N ₂		105/10	105/15	119/11	119/8	43/36	43/13	57/3	133/2
e) R		77/83	77/83	91/100	91/100	15/25	15/12	29/28	105/100
f) PNH		147/6	147/6	147/25	147/15	147/21	147/17	147/4	147/5
g) 		132/8	132/7	132/5	132/7	132/8	132/7	132/9	132/14
h) 		104/100	104/100	104/75	104/83	104/100	104/100	104/100	104/35
i) C ₆ H ₄		76/53	76/51	76/58	76/75	76/68	76/48	76/30	76/26
k) N ₂ oder CO		28/14	28/14	28/33	28/15	28/43	28/3	28/6	28/5

a) Für eine ausführliche Diskussion der Massenspektren von **12** und **13** siehe [18].

b) Der Verlust der 28 Masseneinheiten vom Molekular-Ion wird als Abspaltung von N₂ interpretiert, da beide CO-Gruppen noch im Pik vom Typ g (m/e = 132) vorhanden sind (vgl. auch [18]).

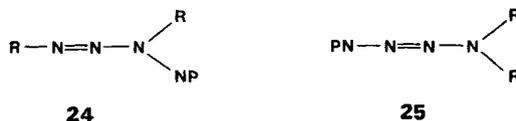
c) Kein Pik vom Typ c, dafür aber H-c, und zwar aus **16**: 162/19; aus **17**: 162/3 und aus **19**: 176/2.

Ganz analog kann aus der Nichtäquivalenz der Substituenten R eine *via* Triazolidin **22** entstandene 2-Phthalimido-azimin-Konstitution **23** für unsere Addukte ausgeschlossen werden, da auch hier nur eines der Stereoisomeren, nämlich **23c**, nicht-äquivalente Substituenten R besitzen würde.



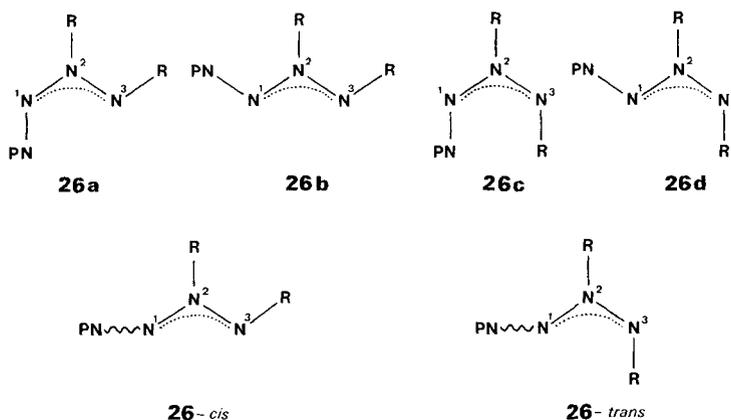
Aus dem Resultat der Thermolyse unserer Addukte (s. Abschnitt 5) schliessen wir fernerhin eine 1-Tetrazen- (**24**) oder 2-Tetrazen-Konstitution (**25**) aus, da Wanderung der Substituenten R bei der Bildung der Addukte und Rückwanderung bei deren thermischem Zerfall unwahrscheinlich ist. Ausserdem wäre bei **25** für die beiden Stereoisomeren bezüglich der N=N-Doppelbindung dynamische Äquivalenz der Substituenten R im ¹H-NMR.-Spektrum zu erwarten.

Nachdem durch die vorstehenden Argumente und Beobachtungen alle plausiblen Strukturen der Verknüpfung des Nitren-Stickstoffatoms aus **4** mit den Stickstoffatomen der Azoverbindungen für unsere Addukte ausser der Konstitution von 1-



Phthalimido-aziminen **26** ausgeschlossen werden konnten, erwähnen wir noch die folgenden bestätigenden Argumente: Einerseits besteht eine Analogie unserer Reaktion mit der von anderen Autoren [11] beobachteten Reaktion von Aminonitrenen mit cyclischen Azoverbindungen zu semicyclischen 1-Amino-aziminen, deren Struktur in einem Falle durch eine *Röntgen*-Strukturanalyse [20] gesichert ist; andererseits sind die im folgenden Abschnitt diskutierten Konfigurationszuordnungen nur auf der Basis von Konstitution **26** plausibel.

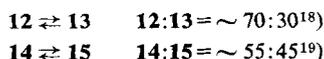
4. Zur Konfiguration und Stereoisomerisierung der Azimine 12 bis 21. – Vom Konstitutionstyp **26** eines 1-Phthalimido-azimins sind *a priori* vier Stereoisomere **26a** bis **26d** in Betracht zu ziehen. In allen vier Stereoisomeren sind die Substi-



tuenten R nichtäquivalent, was mit unserer Beobachtung (s. Abschnitt 3) übereinstimmt. Wir haben jedoch nicht vier, sondern nur jeweils zwei Isomere erhalten. Dass es sich dabei um Stereoisomere handelt, schliessen wir vorläufig aus der leichten thermischen Überführbarkeit gewisser Isomere (s. *Schema 2*) ineinander, denn das Gleichgewicht in siedendem Trichlormethan ist jeweils von beiden Seiten aus schon nach 20 bis 30 Minuten erreicht.

Wir ziehen in Betracht, dass unsere stereoisomeren Azimine sich in der Konfiguration der Substituenten R um die N(2)–N(3)-Bindung (*cis* oder *trans*¹¹), in *Schema 1* vorweggenommen) unterscheiden. Ein wesentliches Argument dafür, und auch für eine Zuordnung der Konfiguration, lässt sich aus einem Vergleich der UV.-Spektren oberhalb 290 nm (s. Fig.) der Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-azimine **12/13** und **14/15** mit denjenigen der analogen Azoxyverbindungen ableiten: Die Spektren der in besonders guten Ausbeuten (s. *Schema 1*) aus den *cis*-konfigurierten Azoverbindungen erhältlichen Addukte **12** und **14** sind denjenigen von *cis*-Azoxybenzol [21] bzw. *cis*-Azoxy-*p*-toluol [22] recht ähnlich, so dass wir bei **12** und **14** eine *cis*-Lage der

Schema 2



¹⁸⁾ Gewichtsverhältnis der mit einer Gesamtausbeute von 73–74% kristallin isolierten Isomeren.

¹⁹⁾ Verhältnis ¹H-NMR.-spektroskopisch an Hand der Intensitäten der Methylsignale bestimmt.

Arylreste an der N(2)–N(3)-Bindung (vgl. **26a** oder **26b**) annehmen. Dies wird dadurch bestätigt, dass die UV.-Spektren der isomeren Addukte **13** und **15** denjenigen von *trans*-Azoxybenzol [21] bzw. *trans*-Azoxy-*p*-toluol [23] ähnlich sind, so dass dort eine *trans*-Lage der Arylreste an der N(2)–N(3)-Bindung (vgl. **26c** oder **26d**) wahrscheinlich wird. Von Interesse ist, dass das Gleichgewicht der stereoisomeren aromatisch substituierten 1-Phthalimido-azimine (vgl. *Schema 2*) eher auf der Seite der *cis*-Isomeren **12** bzw. **14** liegt, während es bei den entsprechend substituierten Azoxyverbindungen vollständig zu Gunsten der *trans*-Konfiguration verschoben ist.

Über die Konfiguration der Azimine an der N(1)–N(2)-Bindung können wir keine Aussage machen. Die bevorzugte *cis*-Konfiguration der Substituenten R an N(2), N(3) wäre eher erklärbar, wenn der Phthalimido-orest an N(1) bei der Bildung von **26** kinetisch kontrolliert *trans* zum Substituenten R an N(2) zu liegen käme, wie in **26a** und **26c**, und dort stabil verbleiben würde; denn dann tritt der Phthalimido-orest nur in den *trans*-Aziminen mit dem Substituenten R an N(3) in ungünstige Wechselwirkung, was auch die schlechteren Ausbeuten an *trans*-Aziminen erklären würde. Dass keine an der N(1)–N(2)-Bindung erzeugte Isomerie beobachtet wird, könnte aber auch auf eine Drehung oder Inversion an dieser Bindung zurückzuführen sein, die so schnell ist, dass nur ein Isomeres isoliert oder gar ein dynamischer Durchschnit beobachtet wird. In *Schema 1* und in **26-cis** bzw. **26-trans** ist die Konfiguration des Phthalimido-orestes deshalb mit einer Wellenlinie neutral formuliert.

Zur Konfigurationszuordnung der aliphatisch substituierten Azimine **16** bis **21** lassen sich Vergleiche der UV.-Spektren mit denen analoger Azoxyverbindungen nicht heranziehen, da hier die Absorption des Phthalimido-Substituenten die erst im

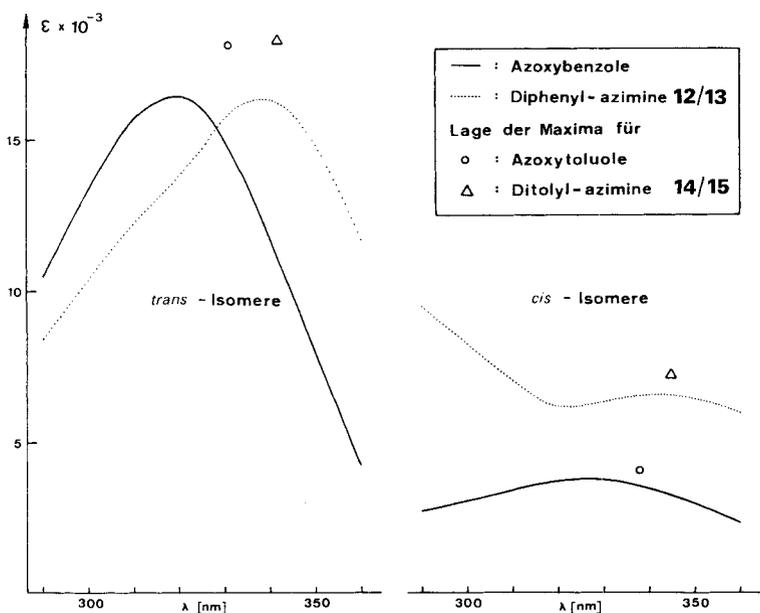


Fig. Vergleich der UV.-Spektren der stereoisomeren Diarylazimine **12** und **13** bzw. **14** und **15** mit denen entsprechender Diarylazoxyverbindungen

kürzerwelligen Bereich [19] zu vermutenden, auf Stereoisomerie beruhenden Unterschiede der UV.-Absorption überdeckt. Unsere Zuordnung für die aliphatisch substituierten Azimine (s. *Schema 1*) stützt sich daher auf nur schwächere Argumente als bei den aromatisch substituierten:

1. Die als *trans*-konfiguriert (bezüglich N(2)–N(3)) angenommenen Azimine **17**, **19** und **21** werden bei der Chromatographie an Kieselgel vor den entsprechenden *cis*-Isomeren **16**, **18** und **20** eluiert, was dem Verhalten der beiden Isomerenpaare **12/13** bzw. **14/15** entspricht.

2. Die thermische Überführung der Dimethyl-azimine **16** und **17** ineinander ist unter den Bedingungen der Stereoisomerisierung der aromatisch substituierten Azimine **12** und **13** bzw. **14** und **15** (s. *Schema 2*) nicht möglich. (Energischere thermische Bedingungen führen **16** und **17** in ein anderes Produkt über; s. Abschnitt 5.) Nimmt man eine im Vergleich zu den aromatisch substituierten Verbindungen höhere Konfigurationsstabilität der Stickstoffatome auch für den Übergangszustand bzw. die Zwischenprodukte der Aziminbildung an, so ist es plausibel, dass ausgehend von den *trans*-konfigurierten aliphatischen Azoverbindungen **9**, **10** und **11** vornehmlich die an der N(2)–N(3)-Bindung *trans*-konfigurierten Azimine **17**, **19** und **21** gebildet werden.

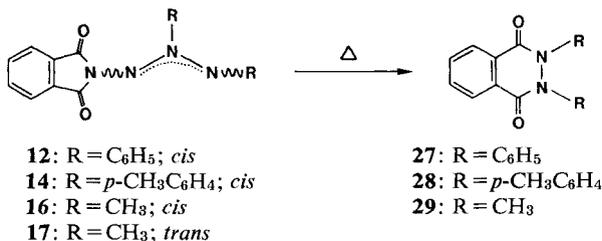
3. Im Falle der Dimethyl- und Diäthyl-azimine **17** bzw. **19** findet sich in den ¹H-NMR.-Spektren eine kleine (1 Hz) Kopplung der α -Protonen beider aliphatischer Substituenten, während das zu **17** isomere **16** keine solche zusätzliche Feinaufspaltung zeigt. Auch im ¹H-NMR.-Spektrum von – vermutlich *trans*-konfiguriertem – Azoxymethan [24] findet sich eine Kopplung von $1,1 \pm 0,2$ Hz zwischen beiden Methylgruppen; allerdings ist das dazu isomere Azoxymethan nicht bekannt.

Für die thermische Stereoisomerisierung (vgl. *Schema 2*) ziehen wir zwei mögliche Wege in Betracht: Im ersten Weg findet eine Inversion an N(3) oder eine Rotation um die N(2)–N(3)-Bindung statt. Solche Mechanismen werden auch für Azo- und Azoxy-Verbindungen diskutiert [25]. Nicht auszuschliessen ist aber auch ein zweiter Weg, bei dem ein Triaziridin **22** durchlaufen wird, wobei dort Inversion an einem Stickstoffatom auftreten müsste. In beiden Fällen stehen unsere Befunde bezüglich der leichteren Stereoisomerisierbarkeit der aromatischen (**12** bis **15**) im Vergleich zu den aliphatischen (**16** bis **21**) Aziminen in Einklang mit bekannten Effekten, indem nämlich aliphatische Substituenten sowohl dem trigonal-planar- [25] als auch dem pyramidal-[26] konfigurierten Stickstoffatom grössere Konfigurationsstabilität verleihen als aromatische.

5. Thermolyse der 1-Phthalimido-azimine. – Längeres Erhitzen der 1-Phthalimido-azimine in siedendem Trichlormethan führt unter Abspaltung von Stickstoff in 77–97% Ausbeuten zu N, N'-disubstituierten N, N'-Phthaloyl-hydrazinen (s. *Schema 3*). Im Falle der Diaryl-azimine wurde diese Fragmentierungsreaktion durch 30stündiges Erhitzen mit jeweils nur einem der Stereoisomeren, nämlich mit **12** und **14**, ausgeführt. Da aber **12** mit **13**, bzw. **14** mit **15** schon unter weit milderen Bedingungen (30minütiges Erhitzen) im thermischen Gleichgewicht stehen (s. Abschnitt 4), gelten die Beobachtungen auch für **13** und **15**. Im Falle der Dialkyl-azimine wurden beide stereoisomeren Dimethyl-azimine **16** und **17** thermolysiert, wobei energischere Bedingungen notwendig waren als bei den Diaryl-aziminen und wobei das *trans*-Isomere **17**

noch langsamer reagierte (26 Tage, 72% Umsatz) als das *cis*-Isomere **16** (5 Tage, voller Umsatz).

Schema 3



Die Struktur der N,N'-Phthaloyl-hydrazine **27** bis **29** folgt aus dem Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen nach bekannten Verfahren synthetisierter Präparate (s. exper. Teil). Den Mechanismus dieser Fragmentierung mit Stickstoffabspaltung werden wir in einer späteren Mitteilung diskutieren [18].

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Es gelten die in [13] verwendeten Abkürzungen und Angaben mit folgenden Ergänzungen: Bei den IR-Spektren sind alle eindeutig erkennbaren Banden zwischen 3600 und 1000 cm⁻¹ aufgeführt. – Zur Interpretation der Massenspektren der Azimine **12** bis **17**, sowie **19** und **21** und der N,N'-Phthaloyl-hydrazine **27** bis **29**, siehe Tabelle 2 und in [18].

2. Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (3) in Gegenwart von Azoverbindungen.
Allgemeine Arbeitsvorschrift. – Auf –20° gekühlte Suspension von 1 Mol-Äquiv. N-Aminophthalimid (**3**), 1 Mol-Äquiv. Azoverbindung und 5 Mol-Äquiv. wasserfreiem K₂CO₃ in CH₂Cl₂ (Konzentration siehe bei den einzelnen Ansätzen) im Verlauf von etwa 20 Min. unter Rühren mit 1 Mol-Äquiv. einer 0,2M Lösung von kommerziellem Bleitetraacetat (10–15% Essigsäure enthaltend) in CH₂Cl₂ versetzt. Nach 3 Std. die immer noch kalte Suspension durch 5–10 g Kieselgel filtriert, bis zur Farblosigkeit des Eluates mit auf –10° vorgekühltem CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat bei 10° zur Trockene eingedampft. Trennung des Gemisches im Rückstand durch Chromatographie wie im einzelnen in den folgenden Abschnitten beschrieben. Das im DC. (CH₂Cl₂) mit R_f=0,1 erkennbare Phthalimid (vgl. [13]) dabei nicht isoliert.

2.1. Reaktion mit 364 mg (2,0 mmol) trans-Azobenzol (5) in 10 ml CH₂Cl₂. Durch PSC. an 4 Platten in CH₂Cl₂, rasches Eluieren des Materials aus den farbigen Zonen mit kaltem CHCl₃ und Eindampfen bei 10° drei Produkte isoliert und durch Benetzen mit wenig kaltem Äther bei 0° kristallisiert:

a) *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**12**), R_f=0,2–0,3; 190 mg (28%) orange Nadelchen, Smp. 133° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): Max. 342 (6750); Max. 217 (37600). – IR. (KBr): 3070 *w*; 1782 *m* und 1729 *s* (Imid-CO); 1614 *w*; 1596 *m*; 1584 *w*; 1490 *m*; 1472 *m*; 1464 *m*; 1409 *s*; 1372 *m*; 1353 *s*; 1327 *s*; 1318 *m*; 1291 *m*; 1272 *m*; 1258 *m*; 1193 *m*; 1178 *w*; 1163 *m*; 1128 *m*; 1089 *m*; 1078 *m*; 1029 *m*; 1010 *w*. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,95–6,65/*m* (Phthal-H und Phenyl-H). – MS.: 342/2 (*M*); 314/12; 269/8; 223/5; 195/12; 182/11; 179/7; 152/5; 147/6; 132/8; 105/10; 104/100; 91/15; 77/83; 76/53; 51/28; 50/23; 28/14.

C₂₀H₁₄N₄O₂ (342,24) Ber. C 70,16 H 4,12 N 16,37% Gef. C 69,82 H 4,35 N 16,36%

b) *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**13**), R_f=0,4–0,5; 39 mg (6%) gelbe Nadelchen, Smp. 131° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): Max. 338 (16400); Sch. 314 (12170); Max. 222 (36100). – IR. (KBr): 3070 *w*; 1788 *m* und 1730 *s* (Imid-CO); 1610 *w*; 1594 *m*; 1488 *m*; 1471 *m*; 1460 *m*; 1437 *m*; 1375 *m*; 1348 *m*; 1315 *m*; 1297 *m*; 1258 *m*; 1200 *m*; 1172 *m*; 1165 *m*; 1119 *m*;

1108 m; 1092 m; 1085 m; 1078 m; 1031 m; 1022 m; 1005 m. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,35-7,25/m (Phthal-H und Phenyl-H). - MS.: Bis auf Intensitätsunterschiede in allen Piken identisch mit dem in a) beschriebenen Spektrum von **12** (vgl. Tab. 2).

C₂₀H₁₄N₄O₂ (342,24) Ber. C 70,16 H 4,12 N 16,37% Gef. C 70,20 H 4,27 N 16,30%

c) Zurückisoliertes trans-Azobenzol (**5**), Rf=0,7-0,8; 186 mg (50%), Smp. 67°.

2.2. Reaktion mit 364 mg (2,0 mmol) cis-Azobenzol (**6**, bereitet nach [27], Smp. 68°) in 10 ml CH₂Cl₂. Analog dem bei Experiment 2.1 beschriebenen Vorgehen durch PSC. und Kristallisation mit wenig Äther zwei Produkte isoliert:

a) cis-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**12**), Rf=0,2-0,3; 541 mg (79%) orange Nadelchen, Smp. 132° (Zers. unter Gasentwicklung). - Alle Spektraleigenschaften gleich denen des in 2.1. a) beschriebenen **12**.

b) trans-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**13**), Rf=0,4-0,5; 19 mg (3%) gelbe Nadelchen, Smp. 131° (Zers. unter Gasentwicklung). - Alle Spektraleigenschaften gleich denen des in 2.1. b) beschriebenen **13**.

2.3. Reaktion mit 420 mg (2,0 mmol) trans-Azo-p-toluol (**7**) in 10 ml CH₂Cl₂. Durch PSC. an 4 Platten bei -7° in CH₂Cl₂, rasches Eluieren des Materials aus den farbigen Zonen bei 0° mit CHCl₃ und Eindampfen bei 5° drei Produkte isoliert und durch Benetzen mit wenig kaltem Äther bei 0° kristallisiert:

a) cis-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (**14**), Rf=0,3-0,4; 107 mg (15%) orange-rote Nadelchen, Smp. 86° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): Max. 345 (7240); Sch. 268 (12480). - IR. (KBr): 3090 w; 3060 w; 3030 w; 2985 m; 2922 w; 2870 m; 2850 w; 1778 m und 1723 s (Imid-CO); 1605 w; 1594 w; 1504 m; 1468 m; 1454 m; 1442 m; 1417 m; 1400 m; 1373 m; 1350 s; 1322 s; 1311 m; 1288 m; 1265 m; 1212 w; 1188 m; 1175 m; 1150 m; 1128 m; 1108 m; 1084 m; 1040 m; 1019 m; 1013 m. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,0-6,5/m, 12H (Phthal-H und arom. Tolyl-H); 2,33/s, 3H und 2,18/s, 3H (2 × CH₃-Aryl). - MS.: 370/2 (M); 342/30; 237/17; 223/47; 210/15; 194/9; 193/9; 180/5; 165/6; 147/25; 132/5; 119/11; 105/56; 104/75; 91/100; 76/58; 65/42; 51/22; 50/35; 28/33.

C₂₂H₁₈N₄O₂ (370,40) Ber. C 71,34 H 4,90 N 15,13% Gef. C 71,38 H 5,31 N 15,06%

b) trans-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (**15**), Rf=0,5-0,6; 53 mg (7%) gelbe Nadelchen, Smp. 134° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): Max. 342 (18300); Sch. 313 (12070); Max. 216 (38000). - IR. (KBr): 3050 w; 3030 w; 2920 w; 2860 w; 1787 m und 1730 s (Imid-CO); 1605 m; 1505 m; 1472 m; 1435 s; 1410 m; 1372 m; 1360 m; 1348 m; 1314 s; 1295 m; 1260 m; 1205 m; 1192 m; 1183 m; 1174 m; 1162 m; 1120 m; 1110 m; 1099 m; 1088 m; 1032 m; 1022 m; 1008 m. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,1-7,0/m, 12H (Phthal-H und arom. Tolyl-H); 2,38/s, 3H und 2,26/s, 3H (2 × CH₃-Aryl). - MS.: Bis auf Intensitätsunterschiede in allen Piken identisch mit dem in a) beschriebenen Spektrum von **14** (vgl. Tab. 2).

C₂₂H₁₈N₄O₂ (370,40) Ber. C 71,34 H 4,90 N 15,13% Gef. C 71,47 H 4,74 N 15,04%

c) Zurückisoliertes trans-Azo-p-toluol (**7**), Rf=0,9-0,95; 250 mg (60%), Smp. 143°.

2.4. Reaktion mit 210 mg (1,0 mmol) cis-Azo-p-toluol (**8**, bereitet analog zur Vorschrift für cis-Azobenzol (**6**) [27], Smp. 98-100°) in 5 ml CH₂Cl₂. Durch Filtration des Rohproduktes durch 2 g Kieselgel mit kaltem CHCl₃, Eindampfen des orangefarbenen Eluates bei 0° und Benetzen des orangefarbenen Öls mit wenig kaltem Äther: 343 mg (93%) cis-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (**14**) in orange-roten Nadeln, Smp. 86° (Zers. unter Gasentwicklung). - Alle Spektraleigenschaften gleich denen des in 2.3. a) beschriebenen **14**. - In der ätherischen Mutterlauge nach DC. (CH₂Cl₂) maximal 3% trans-Isomeres **15**, Rf=0,5-0,6.

2.5. Reaktion mit 1,16 g (20 mmol) trans-Azomethan (**9**, bereitet nach [28], Sdp. 0-2°, ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 3,66/s) in 100 ml CH₂Cl₂. Durch Chromatographie an 120 g Kieselgel in CH₂Cl₂/Essigester 19:1 und anschließende PSC. an 10 Platten in CH₂Cl₂/Essigester 3:1 der im DC. (CH₂Cl₂/Essigester 19:1) zwei Flecke mit Rf=0,2-0,3 und 0,5-0,7 zeigenden Fraktionen zwei Produkte isoliert:

a) cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (**16**), Rf=0,2-0,3; 99 mg (2%), kristallisiert aus wenig CH₂Cl₂ durch Kühlen auf 0° als schwach gelbes Pulver, Smp. 138-142° (Zers. unter Gasentwicklung). -

UV. (C_2H_5OH): Max. 277 (7775); Sch. 235 (15000). – IR. (KBr): 3060 w ; 3020 w ; 2990 w ; 2960 w 2922 w ; 2850 w ; 1780 m , 1760 m und 1723 s (Imid-CO); 1628 m ; 1610 m ; 1495 m ; 1467 m ; 1430 m 1395 m ; 1375 s ; 1363 m ; 1355 m ; 1325 m ; 1305 w ; 1287 w ; 1190 m ; 1172 m ; 1158 w ; 1141 m ; 1130 w 1118 w ; 1108 m ; 1088 m ; 1070 w ; 1055 m . – NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 7,9–7,6/ m , 4H (Phthal-H); 4,01/ s , 3H und 3,34/ s , 3H (CH_3 -N(2) und CH_3 -N(3)). – MS.: 218/2 (M); 190/29; 162/19; 147/21; 132/8; 104/100; 76/68; 50/39; 43/36; 28/43; 15/25.

$C_{10}H_{10}N_4O_2$ (218,21) Ber. C 55,04 H 4,62 N 25,68% Gef. C 55,05 H 4,64 N 25,41%

b) *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (17), $R_f=0,5-0,7$; 1,73 g (40%), kristallisiert aus siedendem C_2H_5OH in schwach gelben Nadeln, Smp. 149–150° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C_2H_5OH): Sch. 296 (2570); Max. 288 (2950); Sch. 255 (3440); Max. 237,5 (14800). – IR. (KBr): 3095 w ; 3060 w ; 3040 w ; 3030 w ; 3015 w ; 2930 w ; 2895 w ; 1785 m , 1778 m und 1732 s (Imid-CO); 1610 m ; 1498 m ; 1462 m ; 1440 m ; 1422 m ; 1395 m ; 1389 m ; 1370 s ; 1355 s ; 1310 m ; 1298 s ; 1196 m ; 1180 w ; 1160 m ; 1119 m ; 1105 m ; 1095 m ; 1088 m ; 1072 m ; 1057 m ; 1031 m ; 1010 m . – NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 8,0–7,7/ m , 4H (Phthal-H); 3,91/ q ($J=1$), 3H und 3,49/ q ($J=1$), 3H (CH_3 -N(2) und CH_3 -N(3)). – MS.: Bis auf Intensitätsunterschiede in allen Piken identisch mit dem in a) beschriebenen Spektrum von 16 (vgl. Tab. 2).

$C_{10}H_{10}N_4O_2$ (218,21) Ber. C 55,04 H 4,62 N 25,68% Gef. C 54,97 H 4,51 N 25,63%

2.6. *Reaktion mit 0,8 g (10 mmol) trans-Azoäthan (10, bereitet nach [29], Sdp. 60–80°) in 150 ml CH_2Cl_2 . Durch Chromatographie an 70 g Kieselgel in Benzol/Essigester 9:1 eine Hauptfraktion: 1,4 g eines schwach gelben Pulvers, Smp. 101–103° (Zers. unter Gasentwicklung) isoliert (im DC. (Benzol/Essigester 9:1) intensiver Fleck bei $R_f=0,5$ und schwacher Fleck bei $R_f=0,26$).*

Durch langsame Kristallisation aus viel Hexan: 1,2 g (57%) *trans*-2,3-Diäthyl-1-phthalimido-azimin (19) in leicht gelben Nadeln, Smp. 110° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C_2H_5OH): Sch. 256,5 (15520); Max. 244 (21330); Sch. 239 (21100); Max. 218,5 (29520). – IR. (KBr): 2970 m ; 2940 w ; 2870 w ; 1780 m , 1727 s und 1710 s (Imid-CO); 1610 w ; 1485 m ; 1468 s ; 1441 m ; 1426 m ; 1380 m ; 1370 m ; 1358 m ; 1347 m ; 1335 m ; 1310 m ; 1255 m ; 1235 m ; 1188 m ; 1169 w ; 1153 w ; 1124 m ; 1111 m ; 1099 m ; 1080 m ; 1068 m ; 1041 m . – NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 8,0–7,7/ m , 4H (Phthal-H); 4,15/ $q \times t$ ($J=7$ und 1), 2H und 3,65/ $q \times t$ ($J=7$ und 1), 2H (CH_2 -N(2) und CH_2 -N(3)); 1,46/ t ($J=7$), 3H und 1,42/ t ($J=7$), 3H (CH_3 -C-N(2) und CH_3 -C-N(3)). – MS.: 246/5 (M); 218/1; 176/2; 147/4; 132/9; 104/100; 76/30; 57/3; 50/13; 29/28; 28/6.

$C_{12}H_{14}N_4O_2$ (246,27) Ber. C 58,53 H 5,73 N 22,75% Gef. C 58,65 H 5,86 N 23,21%

Der oben erwähnte DC.-Fleck ($R_f=0,26$) stammte vermutlich von *cis*-2,3-Diäthyl-1-phthalimido-azimin (18); seine relative Wanderungstendenz im Vergleich zum Hauptprodukt 19 (*trans*) entspricht derjenigen der anderen *cis*-Azimine 12, 14, 16 und 20 im Vergleich zu den *trans*-Aziminen 13, 15, 17 und 21.

2.7. *Reaktion mit 1,19 g (5,0 mmol) trans-Azo- α -phenyläthan (11, bereitet nach [30], Smp. 70–71°, NMR. (60 MHz, $CDCl_3$): 7,6–7,1/ m , 10H (Phenyl-H); 4,62/ q ($J=7$), 2H ($2 \times H-C-N$); 1,52/ d ($J=7$), 6H ($2 \times CH_3-C-N$)) in 75 ml CH_2Cl_2 . Durch Chromatographie an 60 g Kieselgel in Benzol/Essigester 9:1 1,6 g eines gelben Öls isoliert (Hauptfraktion; enthält nach DC. (Benzol/Essigester 9:1) und NMR. noch Ausgangssubstanz 11). Durch mehrmaliges Digerieren mit Äther und anschließende Kristallisation des in Äther schwerlöslichen Materials aus Benzol/Hexan 0,95 g (47%) *trans*-2,3-Di-(α -phenyläthyl)-1-phthalimido-azimin (21) in gelblichen Nadeln, Smp. 135° (Zers. unter Gasentwicklung) isoliert. – UV. (C_2H_5OH): Sch. 264 (15140); Max. 259 (15450). – IR. (KBr): 3080 w ; 3020 w ; 2985 w ; 2950 w ; 2890 w ; 1784 m , 1735 s und 1718 s (Imid-CO); 1610 m ; 1591 w ; 1500 m ; 1472 s ; 1460 m ; 1450 m ; 1420 w ; 1378 m ; 1365 m ; 1353 m ; 1348 m ; 1315 m ; 1290 m ; 1221 s ; 1205 m ; 1188 m ; 1172 m ; 1165 w ; 1155 w ; 1110 m ; 1099 m ; 1085 s ; 1061 m ; 1048 m ; 1036 m ; 1009 m . – NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 8,0–7,1/ m , 14H (Phthal-H und Phenyl-H); 5,70/ q ($J=7$), 1H und 5,42/ q ($J=7$), 1H ($H-C-N(2)$ und $H-C-N(3)$); 1,80/ d ($J=7$), 3H und 1,64/ d ($J=7$), 3H ($CH_3-C-N(2)$ und $CH_3-C-N(3)$). – MS.: 398/0,1 (M); 370/0,1; 251/0,8; 147/5; 133/2; 132/14; 105/100; 104/35; 77/25; 76/26; 50/8; 28/5.*

$C_{24}H_{22}N_4O_2$ (398,48) Ber. C 72,34 H 5,57 N 14,06% Gef. C 72,42 H 5,44 N 13,79%

Aus den Ätherwaschlösungen durch SC. (Hexan/Essigester 9:1) aus einer Zone bei $R_f=0,5-0,6$ 20 mg (1%) *cis*-2,3-Di-(α -phenyläthyl)-1-phthalimido-azimin (20) als schwach gelbes Öl isoliert. –

NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,7-7,1/m, 14H (Phthal-H und Phenyl-H); 5,53/q ($J=7$), 1H und 5,13/q ($J=7$), 1H (H-C-N(2) und H-C-N(3)); 1,78/d ($J=7$), 3H und 1,41/d ($J=7$), 3H (CH₃-C-N(2) und CH₃-C-N(3)).

3. Thermische Stereoisomerisierungen. – 3.1. *Isomerisierung der 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimine 12 und 13.* Lösung von 100 mg **12** bzw. **13** in 10 ml CHCl₃ 60 Min. unter Rückfluss erhitzt und entstandenes Isomerisierungsgemisch nach der in Experiment 2.1. beschriebenen Vorschrift aufgetrennt. Aus *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**12**) 52 mg (52%) zurückgewonnenes **12** und 21 mg (21%) **13**. Aus *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**13**) 52 mg (52%) **12** und 22 mg (22%) zurückgewonnenes **13**.

3.2. *Isomerisierung der 2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimine 14 und 15.* Je 50 mg reines Isomer **14** bzw. **15** in 0,5 ml CDCl₃ (mit ca. 5% TMS) bei RT. gelöst und zur 100 MHz-¹H-NMR.-Messung in die Probe eingeführt. Nach Aufwärmzeit von ca. 3 Min. bis auf 51° Methylsignale der beiden Isomeren **14** und **15** (im Bereich von $\delta=2,50$ -2,10 ppm) in Abständen von ca. 1 Min. integriert. In beiden Fällen, d.h. sowohl aus **14** als aus **15**, Gleichgewicht **14**:**15** nach ca. 15 Min. erreicht (Verhältnis 55:45).

4. Thermische Abspaltung von Stickstoff aus den Aziminen 12, 14, 16 und 17. – 4.1. *Thermolyse von cis-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (12).* Lösung von 100 mg (0,29 mmol) **12** in 10 ml CHCl₃ 30 Std. unter Rückfluss erhitzt und Produkt durch PSC. in CH₂Cl₂ isoliert: *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**27**), Rf=0,12; 70 mg (77%), kristallisiert aus C₂H₅OH in farblosen Rhomben, Smp. 175° (nach [31]: 174°, Misch-Smp. ohne Depression), IR.- sowie ¹H-NMR.-Spektren gleich denen eines authentischen, nach [31] bereiteten Präparates von **27**. – UV. (CH₂Cl₂): Max. 317 (5730). – IR. (KBr): 3060m, 1660s, 1648s und 1640s (Phthaloyl-hydrazin); 1610m; 1595m; 1583m; 1493m; 1472m; 1460m; 1375m; 1343m; 1320m; 1278w; 1230w; 1170w; 1157w; 1133m; 1072m; 1030m. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,42 und 7,87/AA'MM'-System ($J_{AM}+J_{AM'}=9,5$), 4H (Phthal-H); 7,5-7,0/m, 10H (Phenyl-H). – MS.: 314/100 (M); 297/37; 269/48; 223/53; 179/63; 167/18; 152/14; 104/66; 91/45; 77/90; 76/52; 51/20; 50/14; 28/16.

4.2. *Thermolyse von cis-2,3-Di-p-tolyl-1-phthalimido-azimin (14).* Lösung von 100 mg (0,27 mmol) **14** in 10 ml CHCl₃ 30 Std. unter Rückfluss erhitzt und Produkt durch PSC. in CHCl₃ isoliert: *N,N'*-Phthaloyl-*N,N'*-di-p-tolyl-hydrazin (**28**), Rf=0,19; 90 mg (97%), kristallisiert durch Benetzen mit wenig Äther in farblosen Rhomben, Smp. 178° (nach [31]: 174°). – IR. (KBr): 3080w; 3030w; 2920w; 2860w; 1661s, 1654s und 1645s (Phthaloyl-hydrazin); 1610m; 1582m; 1510m; 1469m; 1385m; 1332s; 1310m; 1275m; 1243m; 1211m; 1180w; 1142m; 1110m; 1072m; 1068m; 1040w; 1024m. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,37 und 7,80/AA'MM'-System ($J_{AM}+J_{AM'}=9,5$), 4H (Phthal-H); 7,4-6,8/m, 8H (aromat. Tollyl-H); 2,23/s, 6H (2×CH₃-Aryl). – MS.: 342/100 (M); 325/17; 297/25; 237/40; 193/27; 180/9; 165/9; 105/93; 104/55; 91/38; 76/35.

4.3. *Thermolyse von trans-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (17).* Lösung von 102 mg (0,47 mmol) **17** in 0,5 ml CDCl₃ (mit ca. 10% TMS) im NMR.-Röhrchen auf 50° ± 2° erhitzt und Reaktion anhand der *N*-Methylsignale NMR.-spektroskopisch verfolgt. Intensitätsabnahme der Signale von **17** entsprechen dem Anwachsen des *N*-Methylsignals von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**29**). Signale von **16** waren nicht zu beobachten. Nach 26 Tagen Verhältnis von **17**:**29**=28:72. Durch PSC. in CH₂Cl₂/Essigester 3:2 isoliert:

a) Zurückgewonnenes *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (**17**), Rf=0,7; 34 mg (33%), Smp. 147-148° (Zers. unter Gasentwicklung).

b) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**29**), Rf=0,2; 46 mg (52%), Smp. 173-174°. Durch Sublimation bei 100-105°/0,005 Torr 40 mg (45%) analysenreines **29** in farblosen Kristallen, Smp. 175-176° (nach [32]: 175-176°). – IR. (KBr): 3080w; 2925w; 1625s (Phthaloyl-hydrazin); 1610m; 1590m; 1495m; 1480m; 1460w; 1418m; 1377m; 1360m; 1280m; 1210m; 1182m; 1156m; 1130m; 1028m. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,27 und 7,76/AA'MM'-System ($J_{AM}+J_{AM'}=9,5$), 4H (Phthal-H); 3,72/s, 6H (2×CH₃-N). – MS.: 190/62 (M); 162/24; 147/6; 132/8; 117/5; 104/100; 76/44; 28/98.

4.4. *Thermolyse von cis-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (16).* Bei gleichem Vorgehen wie in 4.3 mit 11,6 mg (0,05 mmol) **16** in 0,4 ml CDCl₃ nach 41 Std. Verhältnis von **16**:**29**=4:6 erreicht;

nach 5 Tagen nur noch Spuren von **16**, sonst im NMR.-Spektrum nur die Signale von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**29**). Nach 7 Tagen Reaktionlösung eingedampft und aus dem Rückstand durch Sublimation bei 100–105°/0,005 Torr 8,2 mg (81%) **29**, Smp. 174–175° (nach [32]: 175–176°), isoliert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, *Chimia* 25, 245 (1971).
- [2] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963).
- [3] S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees & R. C. Storr, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 688; S. R. Challand, S. F. Gait, M. J. Rance, C. W. Rees & R. C. Storr, *J. chem. Soc. Perkin I* 1975, 26.
- [4] F. D. Greene & S. S. Hecht, *J. org. Chemistry* 35, 2482 (1970).
- [5] R. C. Kerber, *J. org. Chemistry* 37, 1587 (1972).
- [6] F. D. Chattaway & A. J. Walker, *J. chem. Soc.* 1927, 323; F. D. Chattaway & A. B. Adamson, *ibid.* 1930, 157, 843; *ibid.* 1931, 2792; F. D. Chattaway & G. D. Parkes, *ibid.* 1935, 1005.
- [7] M. Colonna & A. Risaliti, *Gazz. chim. ital.* 91, 204 (1963); T. Hirashima, O. Manabe & H. Hyama, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70, 1533 (1967); M. Tomkiewicz & M. P. Klein, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3132 (1973).
- [8] M. J. Perkins, *J. chem. Soc.* 1964, 3005; P. Tavs, H. Sieper & H. Beeken, *Liebigs Ann. Chem.* 704, 150, 161, 166, 172 (1967); C. W. Rees & R. C. Storr, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 756; R. A. W. Johnstone, D. W. Payling, P. N. Preston, H. N. E. Stevens & M. F. G. Stevens, *ibid.* 1970, 1238; H. N. E. Stevens & M. F. G. Stevens *ibid.* 1970, 2289.
- [9] S. F. Gait, C. W. Rees & R. C. Storr, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1545; S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees & R. C. Storr, *ibid.* 1972, 982; *J. chem. Soc. Perkin I* 1974, 1248; *ibid.* 1975, 19.
- [10] R. A. Carboni, J. C. Kauer, J. E. Castle & H. E. Simmons, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2618 (1967); J. C. Kauer & R. A. Carboni, *ibid.* 89, 2633 (1967); R. A. Carboni, *US Pat.* 3190886 (1965), nach *Chem. Abstr.* 63, 11749d (1965); M. P. Schmidt & A. Hagenböcker, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 2191, 2201 (1921); A. W. Murray & K. Vaughan, *Chem. Commun.* 1967, 1282; R. C. Kerber & P. J. Heffron, *J. org. Chemistry* 37, 1592 (1972).
- [11] K.-H. Koch & E. Fahr, *Angew. Chem.* 82, 636 (1970); R. Ahmed & J.-P. Anselme, *Canad. J. Chemistry* 50, 1778 (1972).
- [12] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 405 (1969); *Helv.* 58, 1995 (1975).
- [13] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 980 (1975).
- [14] G. S. Hartley, *J. chem. Soc.* 1938, 633.
- [15] A. H. Cook, *J. chem. Soc.* 1938, 876.
- [16] H. Boersch, *Mh. Chem.* 65, 311 (1935).
- [17] G. M. Badger, R. G. Buttery & G. E. Lewis, *J. chem. Soc.* 1953, 2143.
- [18] C. Leuenberger, Diplomarbeit Universität Zürich 1976; C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 60, 831 (1977).
- [19] J. Swigert & K. G. Taylor, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 7337 (1971).
- [20] J. E. Weidenborner, E. Fahr, M. J. Richter & K.-H. Koch, *Angew. Chem.* 85, 229 (1973).
- [21] H. H. Jaffé & M. Orchin, 'Theory and Applications of UV-Spectroscopy', S. 276–286 und 424–434, J. Wiley & Sons, New York–London 1962.
- [22] D. L. Webb & H. H. Jaffé, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2419 (1964).
- [23] D. Tanikaga, *Bull. chem. Soc. Japan* 41, 2151 (1968).
- [24] B. H. Korsch & N. V. Riggs, *Tetrahedron Letters* 1964, 523.
- [25] H. O. Kalinowski & H. Kessler in N. L. Allinger & E. I. Eliel (ed.), 'Topics in Stereochemistry' 7, 295 (1973).
- [26] J. B. Lambert in E. L. Eliel (ed.), 'Topics in Stereochemistry' 6, 19 (1971).
- [27] A. Schönberg, «Präparative organische Photochemie», S. 19, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- [28] F. P. Jahn, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1761 (1937).
- [29] R. Renaud, *Canad. J. Chemistry* 32, 545 (1954).
- [30] S. G. Cohen, S. J. Groszos & D. B. Sparrow, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3947 (1950).
- [31] H. Kaufmann, *Angew. Chem.* 40, 69 (1927).
- [32] H. D. K. Drew, H. H. Hatt & F. A. Hobart, *J. chem. Soc.* 1937, 33.