

108. Phthalimido-nitren I. Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid in inerten Lösungsmitteln. Bildung und Eigenschaften von *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen¹⁾

von Lienhard Hoesch²⁾ und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(3. I. 75)

Summary. Lead tetraacetate oxidation of N-aminophthalimide (**11**) in inert solvents gives as major products phthalimide (**15**) or *trans*-1,4-bisphthaloyl-2-tetrazene (**12**), the former (**15**) on slow, the latter (**12**) on fast addition of the oxidizing agent. As by-products are found: (a) in the presence of acetic acid: N-acetyl-amino-phthalimide (**14**), and (b) in its absence (especially at higher temperatures): benzocyclobutenedione (**13**) along with N-phthalimido-phthalimide (**16**) as well as traces of phthalic anhydride (**17**).

The tetrazene **12** and phthalimide (**15**) are considered to be formed by oxidation and fragmentation, respectively, of the intermediate 1,4-bisphthaloyl-tetrazene (**18**). Phthalimido-nitrene (**22**), or its conjugated acid **23**, is postulated to be the species which initiates the major reactions, namely: (a) addition to the educt **11** to give the tetrazene **18** and (b) fragmentation with loss of N₂ to give the dione **13**. The minor by-products **16** and **17** may be the result of cross-amidation of **11** with **15** and rearrangement-oxidation *via* phthalazine-1,4-dione (**30**), respectively.

The structure of the tetraacyltetrazene **12** follows from its properties, among others a comparison of its UV. spectrum with that of the known 1,4-dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazene (**32**). Methanolysis of **12** affords 1,4-di-(*o*-methoxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazene (**33**). The diacyltetrazene **33** is converted to methyl N-methoxycarbonyl-anthranilate (**36**), N₂ and phthalimide (**15**) on thermolysis, or to methyl N-acetylphthalamate (**35**), methyl N,N'-carbonyldianthranilate (**37**) and methyl N-acetyl-anthranilate (**38**) on acetylation in pyridine. The intermediate in these reactions, leading to **36**, **37** and **38**, probably is *o*-methoxycarbonyl-phenylisocyanate (**34**), itself the result of a Curtius-type rearrangement. Acetolysis of the tetrazene **12** gives phthalimide (**15**), N₂ and N-carboxyanthranilic anhydride (**42**) by a mechanism analogous to that of the methanolysis of **12**.

In the preparation of 1,4-dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazene (**32**), required for the above mentioned comparison, by zinc reduction of methyl N-methyl-N-nitro-carbamate (**43**), followed by bromine oxidation of methyl N-amino-N-methylcarbamate (**44**), a deamination of **43** to methyl N-methyl-carbamate (**45**) was observed both in the reductive and in the oxidative step. Both formations of **45** can be formulated *via* a nitrene and a tetrazene, namely *via* **47** and **48**.

1. Einleitung. – Oxydation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (**1**) ergibt zwei Typen von Produkten [2] [3], nämlich a) 2-Tetrazene (**3**) oder b) Stickstoff und Folgeprodukte der nach Eliminierung von Stickstoff zurückbleibenden Reste R, meist die Kohlenwasserstoffe R–R (**4**) (vgl. *Schema 1*)³⁾. Beide Reaktionstypen werden über primär gebildete Aminonitrene (**2**)⁴⁾ formuliert, obwohl bisher nur wenige Beweise für deren intermediäres Auftreten vorliegen [2].

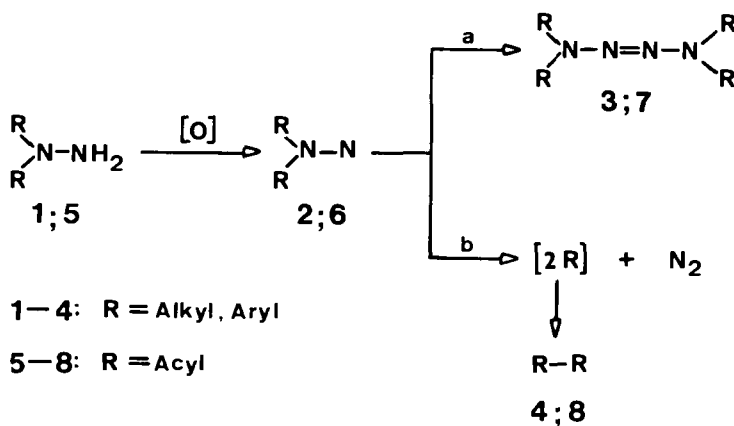
¹⁾ Teilweise vorgetragen in der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen am 4. Oktober 1969 und in vorläufiger Form veröffentlicht [1].

²⁾ Teil der Dissertation von L. Hoesch, Zürich 1974.

³⁾ 1-Aryl-1-benzyl-hydrazine bilden ausserdem noch Hydrazone [2] [4].

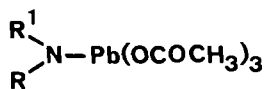
⁴⁾ Für Aminonitrene (**2**) sind auch die Termini «1,1-Diazene» [2] [5] oder «Azamine» [6] im Gebrauch.

Schema 1



Unsere Untersuchungen [1] gingen von der Frage aus, ob analoge Oxydationen von 1,1-Diacylhydrazinen (5) zu 1,1,4,4-Tetraacyl-2-tetrazenen (7) und 1,2-Diketonen (8) führen und, insbesondere, ob die dabei zu postulierenden N,N-Diacylamino-nitrene (6) nachgewiesen werden könnten. Wir beschreiben hier unsere Erfahrungen mit N-Aminophthalimid (11) [7], welches wir zunächst als leicht zugängliches Modellsystem gewählt hatten.

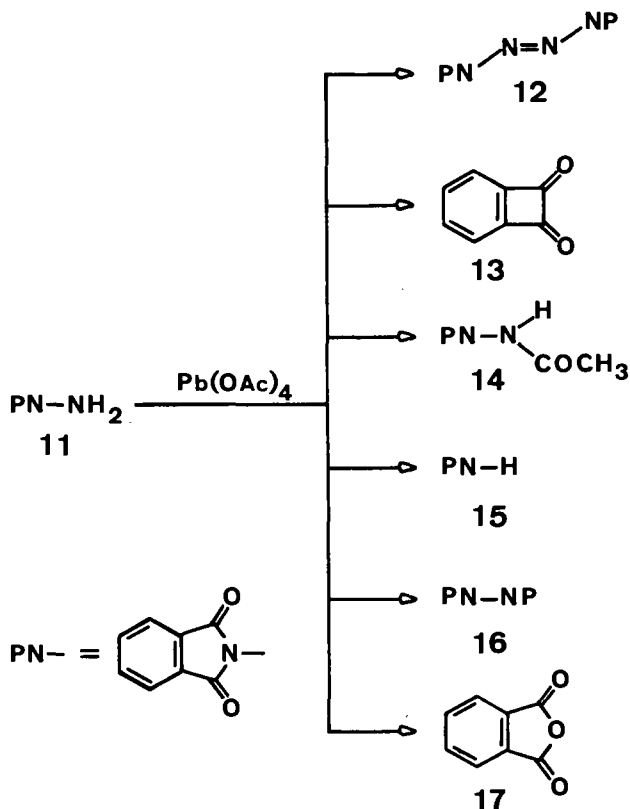
Als Oxydationsmittel erschien Bleitetraacetat aus mehreren Gründen besonders vorteilhaft: 1) Es löst sich gut in organischen Lösungsmitteln und erlaubt daher homogene Reaktionsbedingungen; 2) das als Reduktionsprodukt anfallende Bleidiacetat ist dort unlöslich und kann daher leicht entfernt werden; 3) es lässt sich ein attraktiver Mechanismus zur Überführung der H₂N-Gruppe in ein Nitren-Stickstoffatom über eine wie bei sekundären Aminen (vgl. 9) [8] angenommene Blei-Stickstoff-Verbindung (vgl. 10) [9] formulieren; 4) schliesslich hatte sich Bleitetraacetat schon früher für die Oxydation der H₂N-Gruppe primärer Amine, Amide und Hydrazine bewährt [8–10].



2. Oxydation von N-Aminophthalimid (11) in inerten Lösungsmitteln. -

2.1. *Reaktionsbedingungen.* Bei der Oxydation von N-Aminophthalimid (11) [7] mit Bleitetraacetat erhielten wir tatsächlich Produkte des Reaktionstyps a), nämlich *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (12), und des Reaktionstyps b), nämlich Benzocyclobutendion (13); daneben aber auch noch N-Acetylaminophthalimid (14) und vor allem Phthalimid (15). Als Nebenprodukte entstanden zudem N-Phthalimido-phthalimid (16) und Phthalsäureanhydrid (17) (vgl. Schema 2). Die Produkte 14 bis 17 wur-

Schema 2



den durch Vergleich mit authentischen Präparaten und das Dion **13** anhand der beschriebenen [11] Eigenschaften identifiziert. Die Ableitung der Struktur des *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens (**12**), welches sich besonders leicht nach Oxydation von **11** in Eisessig isolieren lässt (vgl. exper. Teil 3), wird in Abschnitt 3 behandelt.

Die Bildung dieser Produkte war deutlich von den Reaktionsbedingungen abhängig. In einer Serie von fünf Experimenten haben wir den Einfluss der Zugabegeschwindigkeit des Bleitetraacetats, der Reaktionstemperatur und der An- oder Abwesenheit von Essigsäure untersucht. Die im kommerziellen Bleitetraacetat vorhandene und zusätzlich während der Reaktion aus diesem freigesetzte Essigsäure kann nämlich in organischen Lösungsmitteln durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat gebunden werden.

Orientierende Versuche zeigten, dass das Lösungsmittel, solange inert (z. B. Benzol, Trichlormethan oder Acetonitril), keinen Einfluss auf die Produkteverteilung ausübt. Für die erwähnten Experimente wurde Dichlormethan als Lösungsmittel gewählt, da es sowohl das Edukt **11** wie auch die Produkte gut löst und zudem leicht flüchtig ist. Nur für das Experiment bei erhöhter Temperatur (Exper. Nr. 2.5, in der Tabelle) wurde 1,1,2,2-Tetrachloräthan (Sdp. 145°) verwendet.

Die Resultate der fünf Experimente sind in einer Tabelle zusammengefasst. Im Folgenden besprechen wir sie vom Standpunkt der einzelnen Produkte. Insbesondere diskutieren wir, was man aus dem Auftreten eines Produktes unter gewissen Reaktionsbedingungen über dessen Bildungsmodus aussagen kann.

 Tabelle. Oxydation von *N*-Aminophthalimid (11) mit Bleitetraacetat

Exper.- Nr. im Teil 2	Temp. °C	Lösungs- mittel	K ₂ CO ₃ -CH ₃ COOH Zusatz im		Zugabege- schwindig- keit des Pb(OAc) ₄ Mol-Äquiv./ Std.	Pb(OAc) ₄ (Mol- Äquiv.)	Ausbeuten % ^{a)}					ins- ge- sam t iso- liert (%)	
			nein	ja			12	13	14	15	16		17
2.1	22	CH ₂ Cl ₂	nein	nein	0,18	0,55	–	–	–	96	2	–	98
2.2	22	CH ₂ Cl ₂	nein	ja	0,22	0,55	–	–	12	81	2	2	97
2.3	22	CH ₂ Cl ₂	ja	ja	0,27	0,55	3	3	–	80	2	1	89
2.4	22	CH ₂ Cl ₂	nein	ja	60	1,0	55	–	15	20	6	2	98
2.5	145	CHCl ₂ -CHCl ₂	ja	ja	19	1,0	37	12	1	34	10	3	97

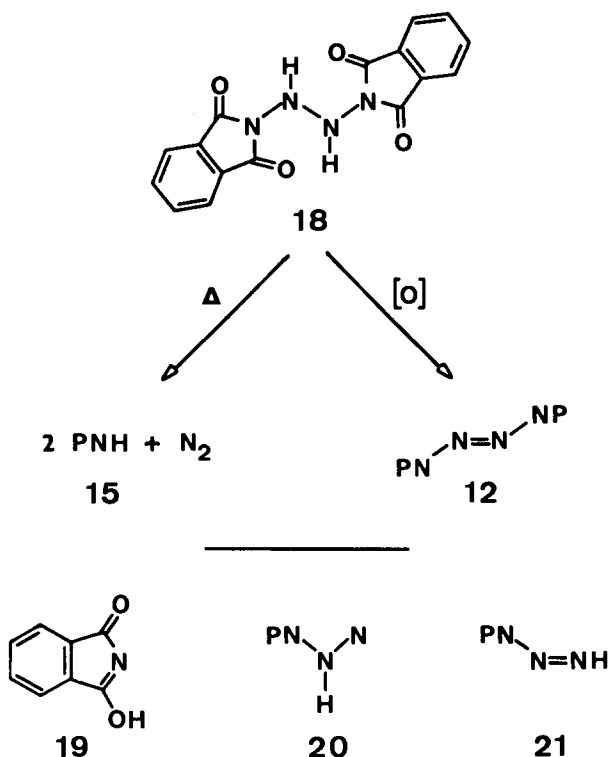
a) **12** *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen **15** Phthalimid
13 Benzcyclobutendion **16** *N*-Phthalimido-phthalimid
14 *N*-Acetylamino-phthalimid **17** Phthalsäureanhydrid

2.2. *Bildung von Phthalimid (15) und trans-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (12)*. Phthalimid und/oder *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen waren in allen Experimenten die Hauptprodukte der Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (11). Ihre relative Bildungstendenz hing in erster Linie von der Geschwindigkeit der Zugabe des Oxydationsmittels ab (vgl. Tabelle). *Langsame* Zugabe von Bleitetraacetat (Exper. Nr. 2.1 bis 2.3) führte zu dominanter (96–80%) Bildung von Phthalimid; dabei wurde nur ein halbes Moläquivalent Bleitetraacetat verbraucht, was sich durch Verfolgen der Oxydationsfähigkeit der Reaktionslösung mit Kaliumjodid-Stärkepapier feststellen liess. Auch entwickelte sich dabei ein halbes Moläquivalent Stickstoff, welcher in einer Glasbürette aufgefangen und massenspektrometrisch identifiziert wurde. *Rasche* Zugabe des Oxydationsmittels (Exper. Nr. 2.4) ergab als Hauptprodukt (55%) das Tetrazen **12** und nur noch 20% Phthalimid. Hierbei wurde annähernd ein Moläquivalent Bleitetraacetat verbraucht.

Zur Deutung dieser Befunde haben wir [1] als gemeinsamen Vorläufer für **15** und **12** das 1,4-Bisphthaloyl-tetrazan (**18**) postuliert. Bei langsamer Zugabe des Oxydationsmittels ist bis zu einem halben Moläquivalent davon kein Überschuss vorhanden, so dass das schnell gebildete (siehe unten) Tetrazan **18** durch inter- oder intramolekulare H-Verschiebungen in zwei Molekeln Phthalimid (**15**) und eine Molekel Stickstoff zerfallen kann (vgl. *Schema 3*, links)⁵⁾. Dabei auftretende Zwischenprodukte könnten **19** und **20** oder **21** sein. Weitere Zugabe von Oxydationsmittel (über 0,5 Mol-Äquiv.) findet dann kein Substrat mehr. Schnelle Zugabe des Oxydationsmittels liefert aber dauernd einen genügenden Überschuss davon, so dass die Weiteroxydation

⁵⁾ Andere, mit der Tetrazanfragmentierung konkurrierende oder ausschliesslich an ihrer Stelle operierende Mechanismen der Phthalimidbildung sind denkbar (vgl. z. B. *Schema 6*).

Schema 3



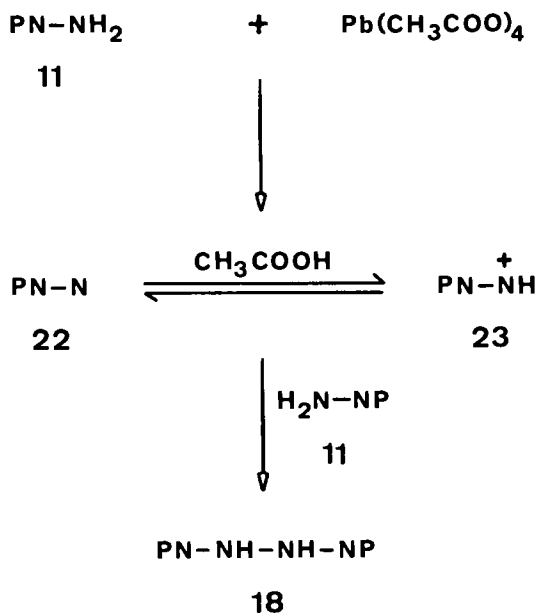
des Tetrazans **18** mit dessen Fragmentierung konkurrieren kann. Diese Weiteroxydation ergibt dann *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (**12**) unter laufendem Verbrauch von weiterem Oxydationsmittel bis zu einem ganzen Moläquivalent (vgl. *Schema 3*, rechts).

In der Tat haben seither *Anderson et al.* [12] gezeigt, dass das nach Oxydation von N-Aminophthalimid (**11**) mit Benzoljodosodiacetat isolierbare Tetrazan **18** einerseits unter unseren Reaktionsbedingungen und in Abwesenheit überschüssigen Oxydationsmittels in Stickstoff und zwei Molekeln Phthalimid (**15**) zerfällt, andererseits mit Bleitetraacetat in das Tetrazen **12** übergeführt wird.

Für die Bildung des Tetrazans **18** ziehen wir in Betracht, dass Oxydation eines Teils des N-Aminophthalimids (**11**) zunächst zum Phthalimido-nitren (**22**)⁶⁾ führt. Das Nitren **22** reagiert dann mit dem Amino-Stickstoffatom des noch nicht oxydierten Edukts **11** und gibt nach Tautomerisierung das Tetrazan **18** (vgl. *Schema 4*). Es

⁶⁾ In der Zwischenzeit veröffentlichte Ergebnisse, welche Additionsreaktionen des oxydativ aus N-Aminophthalimid (**11**) erzeugten Phthalimido-nitrens (**22**) an Olefine [1] [13] [14], Acetylene [15], aromatische Heterocyclen [16] und an Sulfoxide [17] beschreiben und andere als oxydative Zugänge zu diesem Nitren eröffnet haben [17] [18], stützen unsere ursprüngliche Hypothese [1] des intermediären Auftretens von **22** bei der Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid.

Schema 4



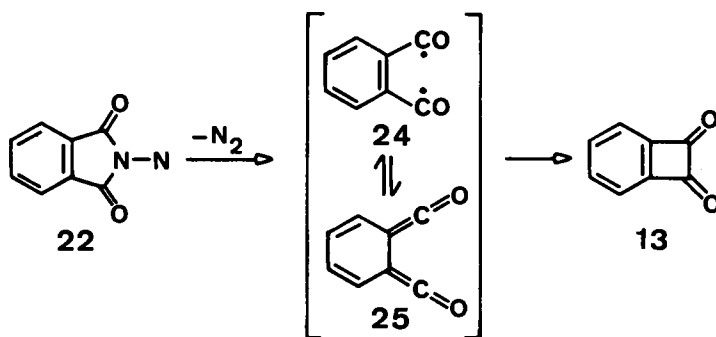
ist nicht auszuschliessen, dass in Gegenwart von Essigsäure die protonierte Form des Nitrens, nämlich **23**⁷⁾, mit N-Aminophthalimid (**11**) reagiert. Die vergleichbare Ausbeute von Phthalimid (**15**) in Exper. Nr. 2.2 und Nr. 2.3 (s. Tabelle) müsste dann bedeuten, dass **23** schneller mit **11** reagiert, als es sein Proton an suspendiertes Kaliumcarbonat abgibt.

2.3. *Bildung von Benzcyclobutendion (13) und von N-Acetyl-amino-phthalimid (14).* Benzcyclobutendion und N-Acetyl-amino-phthalimid stellen nach unserer Auffassung Nebenprodukte der Abreaktion des Phthalimido-nitrens (**22**) dar, die dann entstehen, wenn dieses nicht auf unoxydiertes N-Aminophthalimid (**11**) trifft. – Ausschlaggebend für ihre relative Bildungstendenz ist bei Raumtemperatur die An-, bzw. Abwesenheit von Essigsäure im Reaktionsmilieu. Benzcyclobutendion wird nur bei Bindung der Essigsäure als Kaliumacetat gefunden (Exper. Nr. 2.3); N-Acetyl-amino-phthalimid tritt nur dann auf, wenn von Anfang an ein Essigsäureüberschuss im Reaktionsmilieu vorhanden ist (Exper. Nr. 2.2 und Nr. 2.4).

Die Bildung von Benzcyclobutendion (**13**) werten wir als ein deutliches Indiz für das intermediäre Auftreten von Phthalimido-nitren (**22**) bei der Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (**11**), stellt es doch ein typisches Fragmentierungsprodukt eines Aminonitrens dar (vgl. b in *Schema 1*). Die Stickstoffabspaltung könnte z. B. über das stabilisierte Diradikal **24** oder das Diketen **25** verlaufen (vgl. *Schema 5*).

⁷⁾ Dem Phthalimido-nitren (**22**) sind sowohl elektrophile als auch nucleophile Eigenschaften zugeschrieben worden [14]. Inwieweit es mit seiner protonierten Form **23** in Gleichgewicht stehen kann, ist noch unbekannt. Protonierte Dialkylamino-nitrene (Diazenium-Ionen) sind beobachtet worden [2].

Schema 5



Die Annahme der Bildung von **13** durch thermische Fragmentierung des Nitrens **22** wird dadurch gestützt, dass Erhöhung der Reaktionstemperatur von 22° auf 145° (Exper. Nr. 2.5) eine Zunahme der Ausbeute an **13** von 3% auf 12% bewirkt, und zwar auf Kosten der anderen auf das Nitren **22** zurückgeführten Produkte **12** und **15**. Diese Interpretation steht im Einklang mit der Beobachtung von *Rees et al.* [17] [19], wonach Benzocyclobutendion (**13**) bei noch drastischeren thermischen Bedingungen potentieller Bildung des Nitrens **22**, nämlich bei Pyrolyse von N-Phthalimido-sulfoximiden in der Gasphase bei $420^\circ/0,01$ Torr, in Ausbeuten bis zu 80% entsteht.

Die nur in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure beobachtete Bildung von N-Acetyl-amino-phthalimid (**14**) beruht nicht auf unmittelbarer Acetylierung der Aminoverbindung **11** durch die Essigsäure, wie ein Kontrollexperiment (Exper. Teil 4.2) bei Raumtemperatur zeigte⁸⁾. Wir ziehen statt dessen die in *Schema 6* aufgedzeichnete Hypothese in Betracht: Demnach würde sich das Phthalimido-nitren (**22**) in die Hydroxyfunktion der Essigsäure zu einem vermutlich sehr instabilen Zwischenprodukt **26**⁹⁾ einschieben (Analogien: [20], vgl. auch [21]), dessen Zerfall Phthalimid (**15**) und das Nitren **27** liefern könnte. Reaktion dieses Nitrens **27** mit N-Aminophthalimid (**11**) würde das potentielle Acetylierungsreagens **28** liefern, das bei (oder nach) der Bildung von **14** durch Übertragung der Acetylgruppe auf weiteres N-Aminophthalimid in Phthalimid, Stickstoff und Wasser zerfallen könnte.

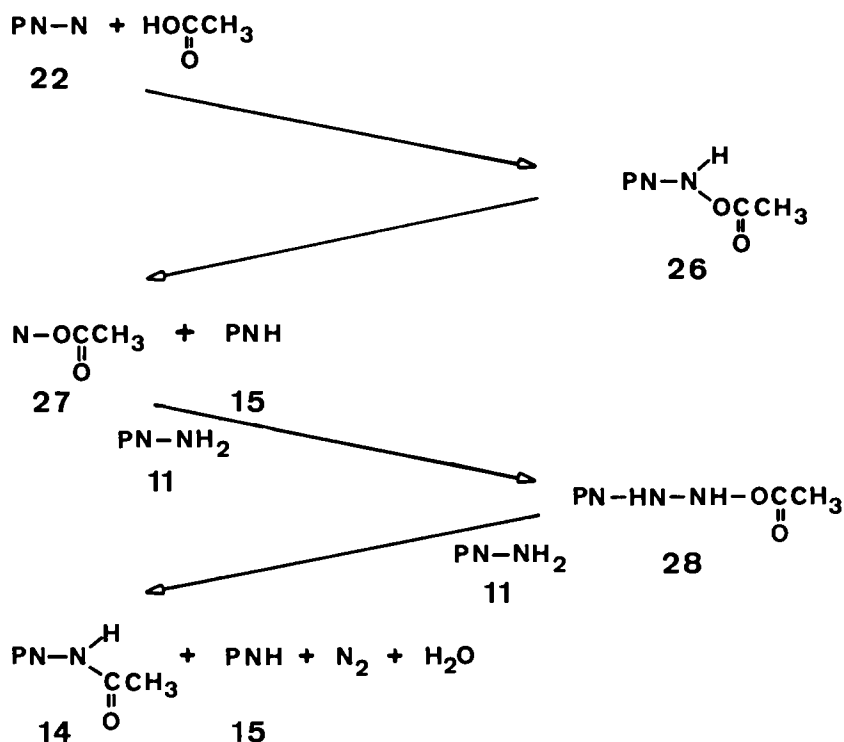
2.4. *Bildung von N-Phthalimido-phthalimid (16) und von Phthalsäureanhydrid (17).* Die Bildung der geringfügigen Nebenprodukte N-Phthalimido-phthalimid und Phthalsäureanhydrid wurde bei unseren Variationen der Reaktionsbedingungen nicht in signifikanter Weise beeinflusst (vgl. Tabelle). Sie könnten Folgeprodukte des primär auftretenden Phthalimido-nitrens (**22**) sein, wofür sich nicht unplausible Mechanismen formulieren lassen.

Als wahrscheinlicher betrachten wir aber, dass N-Phthalimido-phthalimid (**16**) durch einfache Umamidierung aus N-Aminophthalimid (**11**) und bereits gebildetem

⁸⁾ Siedender Eisessig vermag N-Aminophthalimid (**11**) z.T. in sein Acetylderivat **14** überzuführen (vgl. [7] und auch Exper. Teil 4.3).

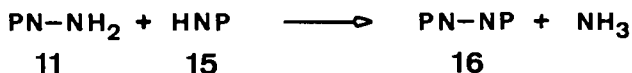
⁹⁾ Hydroxyhydrazin oder dessen Derivate sind unseres Wissens nach bisher nicht bekannt, wurden jedoch als Zwischenprodukte der Reduktion von N-Nitroso-Verbindungen postuliert [22].

Schema 6



Phthalimid (**15**) entsteht (vgl. *Schema 7*), denn in einem Kontrollversuch (Exper. Teil 4.1) bildete sich **16** in der gleichen Grössenordnung (2%) wie in den Experimenten Nr. 2.1–2.4 (Tabelle) aus einer 1:1-Mischung von **11** und **15** in Dichlormethan unter Zusatz von Essigsäure (entsprechend der in Exper. Nr. 2.2 vorhandenen Menge) während einer Stunde bei Raumtemperatur.

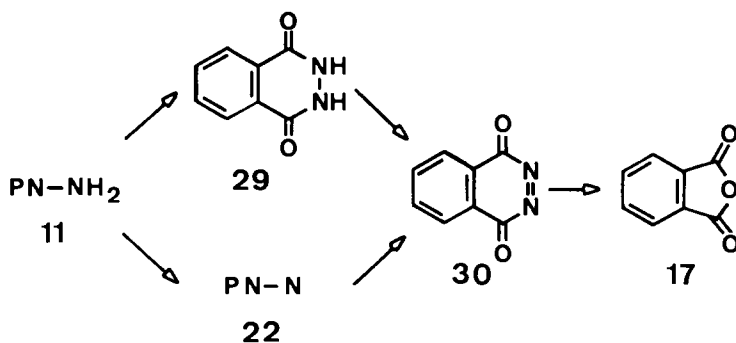
Schema 7



Phthalsäureanhydrid (**17**) könnte das Produkt der Weiteroxydation [23] oder Hydrolyse [24] von Phthalazin-1,4-dion (**30**) sein, welches seinerseits durch Oxydation von N,N'-Phthaloylhydrazin (**29**), dem möglichen Isomerisierungsprodukt von N-Aminophthalimid (**11**) unter Säurekatalyse (vgl. [7] und Exper. Teil 4.1), oder aber durch Umlagerung des Nitrens **22** entstanden sein könnte (vgl. *Schema 8*). Analoge Aminonitren-Azo-Umlagerungen sind bekannt [25].

2.5. *Zusammenfassung*. Aus dem Vorhergesagten ergibt sich, dass man bei der Erzeugung von Phthalimido-nitren (**22**) durch Oxydation von N-Aminophthalimid

Schema 8



(11) mit Bleitetraacetat die Bildung der erwähnten Nebenprodukte am besten vermeiden kann, indem man 1) überschüssige Essigsäure ausschliesst, 2) relativ tiefe Reaktionstemperaturen in verdünnten Lösungen wählt und 3) das Oxydationsmittel nicht allzu langsam zugibt. Diese Erfahrungen werden in später zu beschreibenden Versuchen mit dem Ziel, das Nitren **22** an Doppelbindungen anzulagern, Anwendung finden.

3. Strukturableitung und einige Reaktionen von *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (12**).** – *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen stellte zur Zeit unserer vorläufigen Mitteilung [1] das erste Beispiel eines Tetraacyl-2-tetrazens dar. Seither ist auch das *cis*-Stereoisomere von **12** bekannt geworden [26]. Unsere Konstitutionszuordnung beruhte auf Spektraldaten und chemischen Befunden, wie folgt:

3.1. *Spektroskopische Eigenschaften von 12.* Im IR.-Spektrum (KBr) von **12** erscheinen die für den Phthalimido-Substituenten (PN-) charakteristischen Carbonylbanden bei 1788 und 1744 cm⁻¹, die intensivere bei kleinerer Wellenzahl. Dieses für Fünfring-Imide typische Muster [27] erwies sich als nützlich Kriterium zur Unterscheidung der Derivate des N-Aminophthalimids (**11**) von solchen des N,N'-Phthaloylhydrazins (**29**) [28], da die letztgenannten die Carbonylbanden erst unterhalb von 1655 cm⁻¹ zeigen.

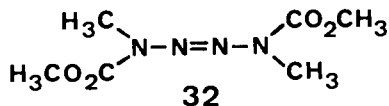
Die Unterscheidung dieser zwei Derivattypen ist von Belang, da ungesättigte Fünfring-N-Aminoimide je nach N-Substitution mehr oder minder leicht entweder thermisch oder durch Säuren-, bzw. Basenkatalyse in die thermodynamisch stabileren Sechsring-Hydrazide übergeführt werden [7] [28] (vgl. auch Exper. Teil 4.1–4.3). Eine solche Gerüstisomerisierung hätte durchaus während der Oxydation des N-Aminophthalimids (**11**) eintreten können und musste daher ausgeschlossen werden.

Auch im NMR.-Spektrum (CF₃COOH) von **12** kommt die Anwesenheit des Phthalimido-Substituenten zum Ausdruck, und zwar im engen, symmetrischen Multiplett bei $\delta = 8,3\text{--}7,9$ ppm. Die Einfachheit des nur aus dieser Signalgruppe bestehenden NMR.-Spektrums deutet zugleich auf die Symmetrie der Molekel. Zusammen mit der aus dem Massenspektrum abgeleiteten Summenformel C₁₆H₈N₄O₄ muss daher die Anwesenheit von zwei Phthalimidogruppen (C₈H₄NO₂) und zwei weiteren Stickstoffatomen gefolgert werden. Die beiden zusätzlichen Stickstoffatome können nur als

N=N-Brücke zwischen beiden Phthalimido-Substituenten angeordnet sein, was für **12** die Konstitution eines 1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens (**31**) ergibt.



31



32

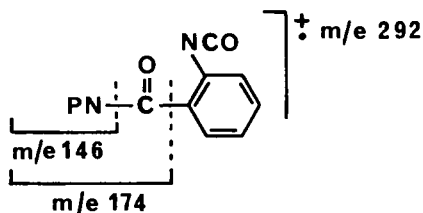
Gestützt wird diese Konstitutionszuordnung weiterhin durch einen Vergleich des UV.-Spektrums (CH_2Cl_2) von **12** mit demjenigen von 1,4-Dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**32**) [29] (für die Herstellung von **32**, siehe Abschnitt 3.3). Die beiden Spektren zeigen nahezu gleichen Kurvenverlauf mit (bei **12** bzw. **32**) einem ausgeprägten Maximum bei 268 bzw. 270 nm und einer Schulter bei 251 bzw. 255 nm. Beim Tetraacyltetrazen **12** ist die Extinktion durchwegs etwa doppelt so stark, und es kommt noch ein schwaches Maximum bei 337 nm hinzu.

Im Massenspektrum von **12** zeigt sich Zerfall des Molekular-Ions ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$) unter N_2 -Abspaltung und Rekombination der Phthalimido-Substituenten zu einem primären Fragment-Ion m/e 292, dessen Zusammensetzung ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$) durch Hochauflösung gesichert ist. Seine Struktur kann nicht die des durch N_2 -Abspaltung und einfache Rekombination der Phthalimido-Radikale zu erwartenden N-Phthalimido-phthalimids (**16**) sein, da dessen Massenspektrum (s. exper. Teil 4.1) ausser den auch in allen anderen von uns bearbeiteten Derivaten des Phthalimids (**15**) auftretenden Piken bei m/e 104 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$) und m/e 76 (C_6H_4) keine Gemeinsamkeiten mit dem Massenspektrum von **12** unterhalb von m/e 292 (s. exper. Teil 2) aufweist¹⁰).

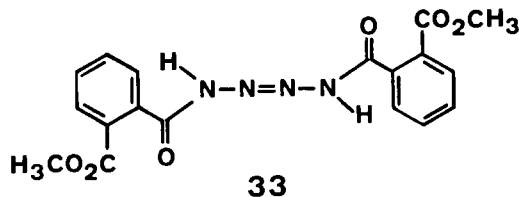
Die eben beschriebenen Daten bieten keinen Hinweis auf die Konfiguration des von uns erhaltenen 1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens **12**. Untersuchungen von Jones [26] über die Oxydation von N-Aminophthalimid (**11**) unter bestimmten Bedingungen haben aber zu einem Produkt geführt, dem ebenfalls die Konstitution eines 1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens (**31**) zugeordnet wird. Da sich dieses thermisch leicht teilweise in unser Tetrazen **12** überführen lässt, nimmt Jones an, dass es sich bei seinem Tetrazen um das vermutlich thermodynamisch weniger stabile Stereoisomere, d. h. die *cis*-Verbindung handle, womit dem Tetrazen **12** die *trans*-Konfiguration zukommen muss.

3.2. Reaktionen des *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazens (**12**). – 3.2.1. Methanolyse von **12**. Mit Methanol reagiert *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen zu 1,4-Di-(*o*-meth-

¹⁰) Das Fragment-Ion m/e 292 hat möglicherweise die gleiche Struktur wie das von Jones [26] beobachtete Primärprodukt der Thermolyse des *cis*-Isomeren von **12**. Zwei mögliche α -Spaltungen würden daraus in der gezeigten Weise zu den Piken m/e 174 und m/e 146 im Massenspektrum von **12** Anlass geben.



oxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazen (**33**) (90%) – dem ersten Beispiel eines nur zweifach-substituierten 2-Tetrazens. Aus Methanol kristallisiert **33** in zwei Modifikationen: bei -20° als Nadeln (**A**) und bei Raumtemperatur als Rhomben (**B**); ausserdem unterscheiden sich **A** und **B** nur in den IR.-Spektren (KBr).



Die Zusammensetzung von **33** ergibt sich aus der Analyse zu $(C_9H_8N_2O_3)_x$. Aus dem Massenspektrum lässt sich das Molekulargewicht nicht unmittelbar ablesen, da nur Fragment-Ionen registriert werden, von denen jedoch dasjenige höchster Masse (m/e 209) die Summenformel $C_9H_8N_2O_3$ ($x = 1$, MG. 192) ausschliesst. Da andererseits die milden Bildungsbedingungen von **33** eine Oligomerisierung wenig wahrscheinlich machen, gehen wir von der Summenformel mit $x = 2$, nämlich $C_{18}H_{16}N_4O_6$, für **33** aus.

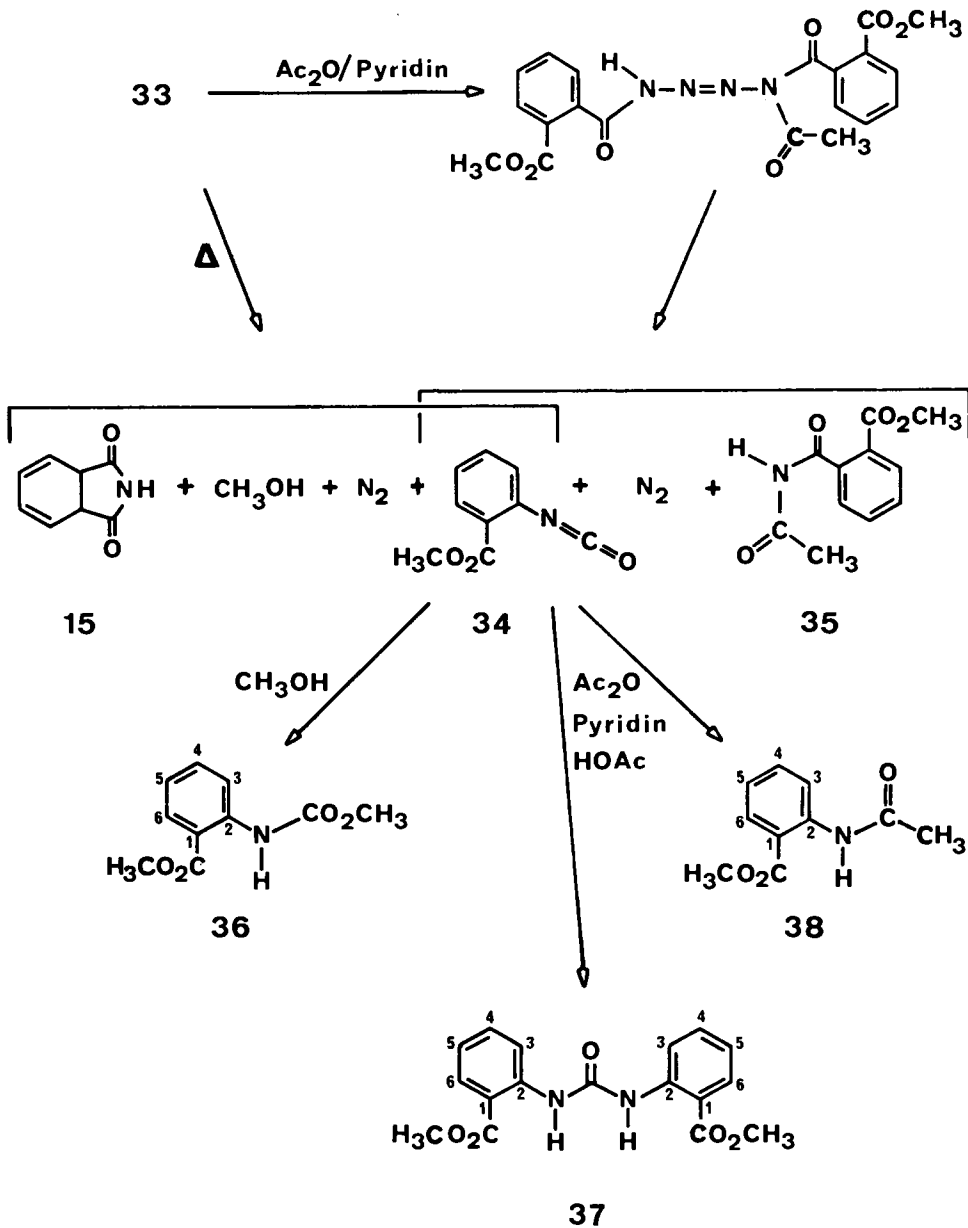
Die folgenden Spektraldaten stützen die Konstitution des Diacyl-2-tetrazens **33**, ohne einen Hinweis auf dessen Konfiguration an der zentralen N(2)-N(3)-Doppelbindung zu geben. Wir haben daher diese Frage in der Formel **33** offengelassen. In den IR.-Spektren (KBr) beider Kristallmodifikationen finden sich ausgeprägte Banden für NH (3185 bzw. 3210 cm^{-1}), der aromatischen Ester-Carbonylgruppen (1721 bzw. 1708 cm^{-1}) und der Amidfunktionen (1667 bzw. 1692 cm^{-1} (Amid I) und 1515 cm^{-1} (Amid II)). Im NMR.-Spektrum ($(CD_3)_2SO$) erscheinen die beiden H-N als breites Singulett bei $\delta = 12,90$ ppm (vgl. die H-N-Signale von Phthalimid (**15**) bei $\delta = 11,18$ ppm und von N-Acetylamino-phthalimid (**14**) bei $\delta = 10,71$ ppm). Der Verlust der Symmetrie in der Substitution am Benzolkern tritt darin zutage, dass zwei Multiplette, eines bei $\delta = 8,0\text{--}7,8$ ppm und das andere bei $\delta = 7,8\text{--}7,4$ ppm, gefunden werden. Die Methoxylprotonen erscheinen bei $\delta = 3,79$ ppm. Diese vier Signale haben ein Intensitätsverhältnis von 1:1:3:3. Das UV.-Spektrum ähnelt in seinem Habitus demjenigen der beiden 2-Tetrazene **12** und **32** (siehe oben), wobei das Maximum nach 286 nm bathochrom (Einfluss der Methoxycarbonylgruppen) verschoben ist, die Schulter jedoch bei 255 nm bleibt.

Das Diacyl-2-tetrazen **33** bildet sich offenbar durch einfache Methanolyse beider Phthalimidogruppen in **32**.

Thermolyse des Diacyl-2-tetrazens **33** mit methanolischer Aufarbeitung liefert 46% Phthalimid (**15**) und 44% des bekannten [30] N-Methoxycarbonyl-anthranilsäure-methylesters (**36**) (s. *Schema 9*). Die Kombination der oben beschriebenen Methanolyse mit dieser Thermolyse ist durchaus analog der von Jones beobachteten [26] Umsetzung des Tetrazens **12** mit Natriumäthylat. Bei der Thermolyse erfolgt also eine Curtius-analoge Umlagerung unter Stickstoffabspaltung zum Isocyanat **34**.

Behandlung des Diacyl-2-tetrazens **33** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin führt zu N-Acetylphthalamidsäure-methylester (**35**, 50%), N,N'-Carbonyl-di-(anthranilsäure-methylester) (**37**, 18%) und N-Acetylanthranilsäure-methylester (**38**, 25%) (vgl. *Schema 9*). Die Spektraleigenschaften der aus der älteren Literatur bekannten Sub-

Schema 9



stanzen **37** [31] und **38** [32] lassen sich gut interpretieren (s. exper. Teil 5.3). Die Struktur von **35** folgt aus seinen Spektraldaten, unter anderem aus der Ähnlichkeit des NMR.-Spektrums im Bereich der aromatischen Protonen (zwei Multiplette im Intensitätsverhältnis 1:3 bei $\delta = 8,1-7,9$ und $7,7-7,3$ ppm) mit dem des Diacyl-2-tetrazens **33** (gleicher Substitutionstyp des Benzolkerns). Im Unterschied dazu zeigen die N-

Acylanthranilester-Derivate **36**, **37** und **38** wohl getrennte Signale ($\Delta\delta$ jeweils ca. 0,5 ppm) für jedes der vier aromatischen Protonen, welche sich auf der Basis ihrer Multiplizitäten und der relativen chemischen Verschiebungen [33] zuordnen lassen (s. exper. Teil 5.2 und 5.3).

Für die Bildung der drei oben erwähnten Produkte wird – wie in *Schema 9* gezeigt – angenommen, dass das Tetrazen **33** zunächst an einem der dreibindigen Stickstoffatome acyliert wird, wonach unter Abspaltung von **35** und Stickstoff eine Curtius-artige Umlagerung zu **34** führt. Aus der Natur des Reaktionsmilieus und der Aufarbeitung sind **37** und **38** plausible Umwandlungsprodukte von **34**.

3.2.2. *Acetolyse von 12*. Zur weiteren Sicherung der Konstitution des Tetraacyl-2-tetrazens **12** wollten wir es katalytisch hydrieren und erwarteten – in Analogie zur Hydrierung von Tetraalkyl- [34] und Tetraaryl-2-tetrazenen [35] – Phthalimid (**15**) als Reduktionsprodukt. Das Tetrazen **12** liess sich jedoch mit solch milden Methoden (Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre in Dioxan über Palladium auf Kohle, Exper. Teil 6.2) nicht hydrieren. Erst unter drastischen Bedingungen (längere Zeit in heissem Eisessig unter Wasserstoffdruck, Exper. Teil 6.3) reagierte das Tetrazen **12** vollständig ab, nämlich zu Phthalimid (**15**, 50%), dessen Bildung wir zunächst [1] als Ergebnis der Hydrierung von **12** über das Tetrazen **18** interpretiert hatten. Seither haben wir aus dieser Reaktion auch das bekannte [36] N-Carboxyanthranilsäureanhydrid (**42**, 30%) isoliert, welches selbst nicht Hydrierungsprodukt von **12** sein kann und dessen Oxydationszustand auch Phthalimid als Hydrierungsprodukt unwahrscheinlich macht (vgl. *Schema 10*).

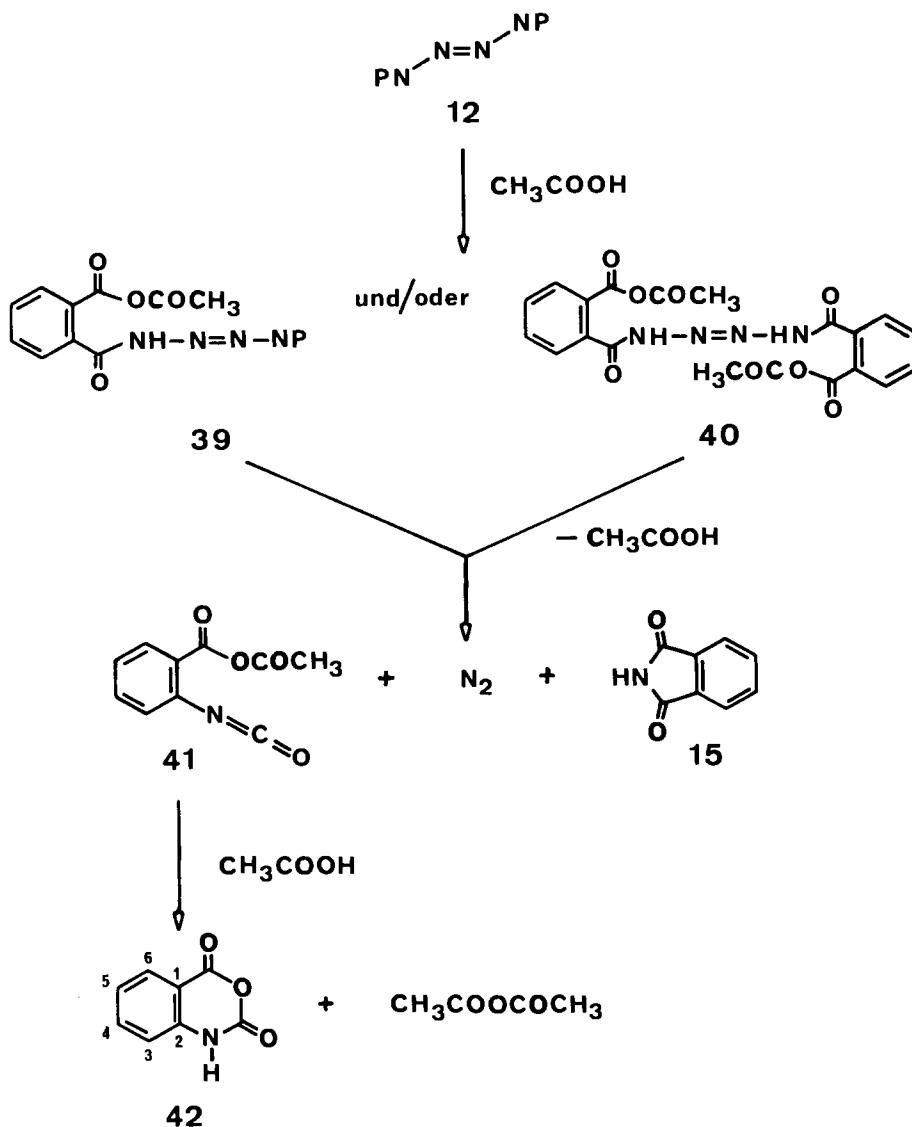
Wir haben deshalb das Tetrazen **12** mit heissem Eisessig allein behandelt. In der Tat bilden sich dort die beiden Produkte **15** und **42** in gleichen Ausbeuten wie beim Hydrierungsversuch. Da daneben noch etwa 20% des schon von früheren Autoren [37] beobachteten polymeren Produktes der Thermolyse von **42** in siedendem Eisessig entstehen, ist anzunehmen, dass bei unserer Acetolyse zunächst N-Carboxyanthranilsäureanhydrid (**42**) in gleicher Ausbeute wie Phthalimid (**15**) gebildet wird.

Offensichtlich vermag Essigsäure – wie schon mit Methanol beobachtet (siehe oben) – die Phthalimido-Gruppierungen im *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (**12**) nucleophil anzugreifen. Die Primärprodukte der Anlagerung von ein oder zwei Molekeln Essigsäure, **39** bzw. **40**, dürften unter den Reaktionsbedingungen (118°) instabil sein; sie zerfallen – analog der thermolytischen Fragmentierung und Umlagerung des Methanolyseproduktes **33** – in Phthalimid (**15**) und das Isocyanat **41**, aus welchem unter Angriff von Essigsäure und Abspaltung von Essigsäureanhydrid das N-Carboxyanthranilsäureanhydrid (**42**) entsteht (vgl. *Schema 10*).

Unter anderen Bedingungen und über andere, z. T. isolierte Zwischenprodukte hat Jones [26] ausgehend vom *cis*-Isomeren des Tetraacyl-2-tetrazens **12** ebenfalls Phthalimid (**15**) und das Anhydrid **42** isoliert.

3.3. *Ergänzende Beobachtungen bei der Synthese von 1,4-Dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazen (32)*. Das zu UV.-Vergleichszwecken benötigte (vgl. Abschnitt 3.1) 1,4-Dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**32**) wurde nach Backer [38] durch Brom-Oxydation des *in situ* aus der Reduktion von Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbammat) (**43**) erhaltenen Methyl-(N-amino-N-methyl-carbammat) (**44**) hergestellt (siehe auch [39]). Dabei beobachteten wir neben Bildung des Tetrazens **32** (5 bis 10%) auch

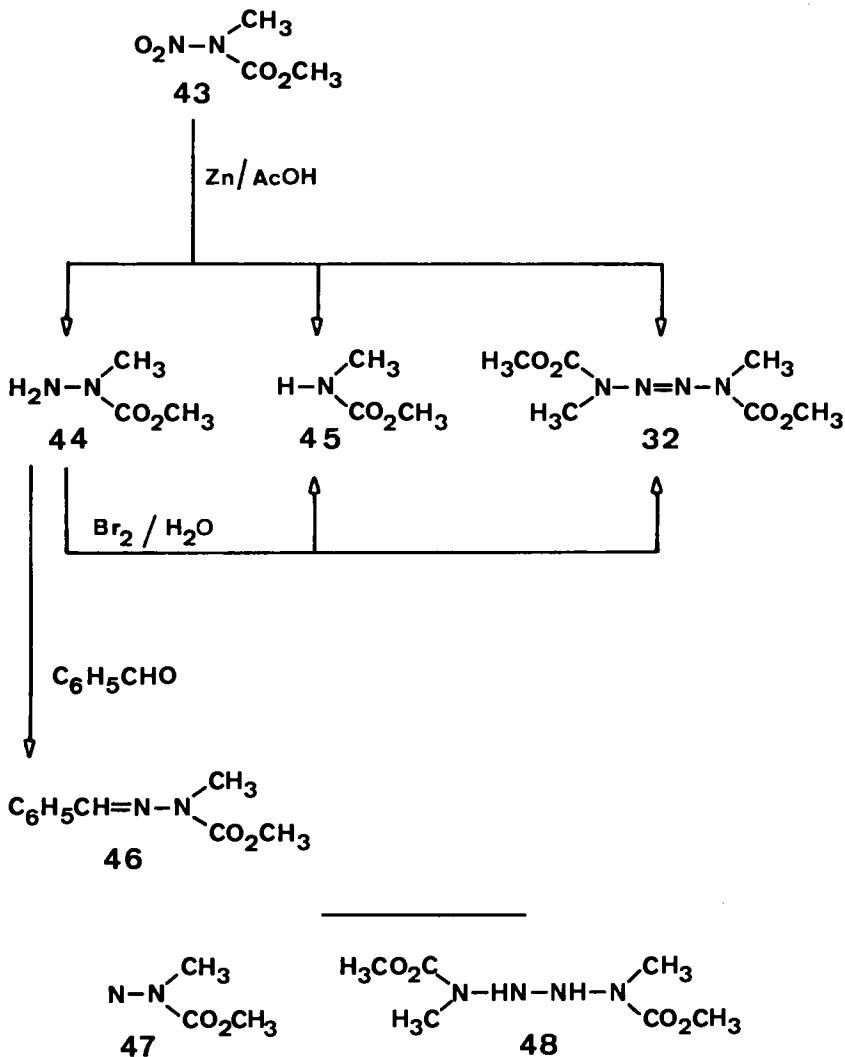
Schema 10



Desaminierung zum Methyl-(N-methyl-carbammat) (**45**) (15%) (vgl. *Schema 11*). Für diese oxydative Desaminierung eines offenkettigen N-Aminoamids dürfte ebenfalls ein den *Schemata 4* und *3* entsprechender Verlauf, und zwar über das Nitren **47** und das Tetrazen **48**, anzunehmen sein.

Schon bei der Reduktion des Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbamats) (**43**) mit Zink in Eisessig [38] fanden wir (neben **44**) 36% Desaminierungsprodukt **45** und 1% Tetrazen **32** (vgl. *Schema 11*). Auch hier ist möglicherweise das – in diesem Falle bei

Schema 11



der Reduktion – als Zwischenprodukt auftretende Nitren **47** im Spiel; es könnte sich entsprechend *Schema 4* an bereits gebildete Aminoverbindung **44** anlagern, wonach das Tetrazan **48** unter Fragmentierung bzw. Oxydation (vielleicht durch ein reduzierbares Zwischenprodukt) entsprechend *Schema 3* in **45** bzw. **32** umgewandelt würde. Auch bei der Reduktion von Methyl-(N-methyl-N-nitroso-carbammat) ist Bildung des Tetrazens **32** beobachtet worden [29].

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

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die *Reinheit der Reagentien* und Produkte wurde durch analytische Dünnschicht-Chromatographie (ADC) auf kommerziellen, beschichteten Folien (*Macherey-Nagel & Co.*; Polygram Sil N-HR/UV 254, Schicht 0,1 mm) mit den jeweils angegebenen Elutionsmitteln überprüft (Erkennen der Flecken im UV.-Licht von 254 nm oder durch Entwicklung mit Jod). *Chromatographische Trennungen* wurden in Säulen von 0,8 bis 3,0 cm Innendurchmesser an Kieselgel (*Merck* 0,05–0,20 mm) oder auf beschichteten 20 × 20 cm Platten (PSC) (*Merck* PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254, Schicht 2 mm) mit den jeweils angegebenen Elutionsmitteln ausgeführt. – Von *bekanntem Verbindungen* sind, ausser den für den Reinheitsbeleg benötigten, nur *die bisher unbekanntem Eigenschaften* beschrieben. Die *Smp.* wurden auf einem *Tottoli*-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind nicht korrigiert.

Beschreibung der spektroskopischen Daten. – *Elektronenspektren* (*Beckman* DK-2 oder DK-2A Spektrometer): UV. (Lösungsmittel): Wellenlänge der Maxima (Max.) oder Schultern (Sch.) in nm (molare Extinktion ϵ). – *Infrarotspektren* (*Perkin-Elmer* 21 oder 257 Spektrometer): IR. (Aufnahmemedium): Wellenzahl in cm^{-1} , Intensität: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *br.* = breit, *Sch.* = Schulter (Interpretation, sofern plausibel); aufgeführt sind nur die zwischen 3600 und 1400 cm^{-1} auftretenden Banden. – *Protonenresonanzspektren* (*Varian*-A-60- oder HA-100-Spektrometer): NMR. (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Wert in ppm (Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität als *s* = Singulett, *d* = Dublett, *q* = Quartett, *m* = nicht interpretierbares Multiplett (angegeben als δ -Bereich, *br.* = breit, *symm.* = symmetrisch) (Kopplungskonstanten *J* in Hz), aus dem Integral abgeleitete relative Protonenzahl *H* (Interpretation). – *Massenspektren* (*CEC* Spektrometer Typ 21-110b bei 70 eV): MS. Masse des Ions *m/e*/Intensität in % des Basispiks; erwähnt sind nur Fragment-Ionen mit einer Intensität > 5%, sowie die Molekular-Ionen (*M*) und schwächere Pike dort, wo ihnen eine Signifikanz beigemessen wird (Interpretation, wenn plausibel, und ohne Angabe von Ladung und Elektronenbesetzung; metastabile Pike (*m**), sofern unmittelbar im Spektrum erkennbar und der vorangehenden Interpretation zugehörig). Da bis auf eine Ausnahme keine Hochauflösung durchgeführt wurde, sind die meisten der Fragment-Interpretationen hypothetischer Natur.

Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Instituts (Leitung *H. Frohofer*). Die ^1H -NMR.-Spektren wurden in unserem Kernresonanz-Laboratorium (Leitung Prof. *W. v. Philipsborn*) und die Massenspektren in unserem Laboratorium für Massenspektroskopie (Leitung Prof. *M. Hesse*) aufgenommen.

2. Oxydation von N-Aminophthalimid (11) mit Bleitetraacetat in inerten Lösungsmitteln. – Generelles Vorgehen bei den in der Tabelle aufgeführten Experimenten 2.1–2.5: Lösung von 1.62 g (10,0 mmol) N-Aminophthalimid in 500 ml reinem Dichlormethan bei RT., bzw. in 100 ml siedendem 1,1,2,2-Tetrachloräthan, mit oder ohne Zusatz von 5,50 g (40 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, unter magnetischem Rühren tropfenweise mit einer 0,1 M Lösung von kommerziellem (10–15% Essigsäure enthaltend) bzw. vorgetrocknetem (10^{-3} Torr, 3 Std.) Bleitetraacetat in reinem Dichlormethan versetzt (Zugabegeschwindigkeit und zugegebene Menge s. Tabelle). 30 Min. nach beendeter Zugabe etwa vorhandener Überschuss an Oxydationsmittel (Prüfung mit Kaliumjodid-Stärkepapier) durch Zusatz von Äthylenglykol zersetzt. Gemisch filtriert und Filtrückstand mit 3 × 50 ml Dichlormethan gewaschen. Filtrat und Waschlösungen bei 20°/14 Torr zur Trockene eingedampft.

Rückstand im *Soxhlet* mit Äther extrahiert und Ungelöstes aus Aceton oder Eisessig umkristallisiert: reines *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (**12**), *Smp.* 263–268° (Zers. unter Gasentwicklung), im Kugelrohr bei 240°/0,01 Torr unzersetzt sublimierbar. – UV. (CH_2Cl_2): Max. 337 (2500); Max. 268 (37000); Sch. 251 (28100). – IR. (KBr): 1788 *m* und 1744 *s* (Imid-CO); 1604 *m*; 1478 *m*. – NMR. (100 MHz, CF_3COOH): 8,3–7,9/*symm. m.* – MS.: 320/31 (*M*); 292,0489 ± 0,0015 (Ber. 292,0484 für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$)/8 (*M* – N_2); 174/25 (*M* – N_2 – $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$); 147/94; 146/78 (*M* – N_2 – $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONCO}$); 104/98 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 90/82; 76/100 (C_6H_4); 50/46 (C_4H_2); 28/73 (N_2 und/oder CO).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (320,26) Ber. C 60,00 H 2,52 N 17,50% Gef. C 60,07 H 2,79 N 17,52%

Rückstand des Ätherextraktes, in wenig Benzol/Essigester 8:2 suspendiert, an 60 bis 80 Gewichtsteilen Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol/Essigester-Gemischen von 9:1

bis 1:1. Produkte in der Folge: *Phthalsäureanhydrid* (**17**); *Benzocyclobutendion* (**13**); *N-Phthalimido-phthalimid* (**16**); *Phthalimid* (**15**); *N-Acetylamino-phthalimid* (**14**). Identifizierung von **17** und **15** durch Misch-Smp. und IR.-Vergleich mit kommerziellen, von **14** und **16** mit nach [7] bereiteten Proben.

Identifizierung des Dions **13**: Smp. 129,5–130,5° (nach [11]: 132–135°); UV. (C₂H₅OH) und IR. (KBr) identisch mit den in [11] angegebenen Daten. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,2–7,7/*A₂B₂*. – MS.: 132/20 (*M*); 104/74 (*M* – CO; *m** ca. 81,9); 76/100 (104 – CO; *m** ca. 55,5); 50/48 (76 – C₂H₂; *m** ca. 32,9). – Elementaranalyse (C, H) stimmend.

Die Variationen der Bedingungen und die Resultate von fünf solchen Experimenten (Exper. Nr. 2.1 bis 2.5) sind in der Tabelle (S. 4) zusammengefasst.

Bei einem 1/10 Ansatz unter Helium mit den Bedingungen von Exper. Nr. 2.1 wurde das entwickelte Gas in einer Gasbürette aufgefangen: erhalten 0,55 ± 0,1 mmol Gas; MS.: 88/6, 86/42 und 84/68 (CH₂Cl₂); 51/31 und 49/100 (CH₂Cl); 32/2 (O₂); 28/31 (N₂); somit Verhältnis N₂/O₂ = 94:6 (in Luft = 78:21).

Orientierende Versuche der Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**11**) mit Bleitetraacetat unter den Bedingungen von Exper. Nr. 2.1, jedoch in Benzol, Trichlormethan bzw. Acetonitril ergaben ebenfalls Phthalimid (**15**) in 91%, 95% bzw. 93% Ausbeute.

3. Oxydation von *N*-Aminophthalimid (11**) mit Bleitetraacetat in Eisessig.** – Suspension von 2,84 g (17,5 mmol) *N*-Aminophthalimid (**11**) in 200 ml Eisessig unter magnetischem Rühren innerhalb von 5 Min. mit 8,9 g (ca. 17,5 mmol) 85–90proz. Bleitetraacetat (mit 10–15% Essigsäure) in kleinen Portionen versetzt. Das anfänglich klare, nach etwa 1 bis 2 Std. sich eintrübende Gemisch während 24 Std. gerührt, das in feinen Nadelchen ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit 3 × 20 ml Wasser gewaschen und bei 20°/0,01 Torr getrocknet: 740 mg (27%) *trans*-7,4-*Bisphthaloyl*-2-*tetrazen* (**12**), Smp. 265–271° (Zers.). Filtrat bei 40°/14 Torr auf 25 ml eingeeengt; nach 48 Std. Stehen: 700 mg (25%) **12**, Smp. 240–250° (Zers.). Kristallisation beider Ernten aus siedendem Eisessig: 1,40 g (50%) reines **12**, Smp. 263–268° (Zers. unter Gasentwicklung); in allen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem unter 2 beschriebenen Präparat von **12**.

Das Filtrat der zweiten Ernte enthielt nach ADC (Benzol/Essigester 7:3) hauptsächlich *Phthalimid* (**15**) und *N-Acetylamino-phthalimid* (**14**).

4. Einwirkung von Eisessig auf *N*-Aminophthalimid (**11**) und *Phthalimid* (**15**). –

4.1. *N-Phthalimido-phthalimid* (**16**) aus (**11**) und (**15**) unter den Bedingungen von Exper. Nr. 2.2. Suspension aus 324 mg (2,0 mmol) **11** und 294 mg (2,0 mmol) **15** in 100 ml Dichlormethan unter magnetischem Rühren bei RT. mit 215 mg (3,6 mmol) Eisessig versetzt. Nach 1 Std. Zugabe von 966 mg (7,0 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, dann filtriert. Filtrerrückstand mit 3 × 50 ml Dichlormethan gewaschen und in 100 ml 5proz. Salzsäure aufgenommen: Niederschlag von 45 mg (14%) *N,N'*-*Phthaloylhydrazin* (**29**), Smp. 330–335° (nach [7]: 341–344°), identisch nach IR. mit authentischem **29**, bereitet nach [7].

Eindampfrückstand von Filtrat und Waschlagen in Benzol/Essigester 9:1 suspendiert und an 30 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol/Essigester-Gemischen: 450 ml (9:1), 500 ml (7:3); total 60 Fraktionen à ca. 15 ml. Aus Fraktionen 5–7: 8 mg (2%) *N-Phthalimido-phthalimid* (**16**), Smp. 308–311° (nach [7]: 311–313°), identisch nach IR. mit authentischem **16**, bereitet nach [7]. – MS.: 292/95 (*M*); 248/6; 164/7; 104/100 (C₇H₄O); 76/74 (C₆H₄). – Aus Fraktionen 11–29: 282 mg (96%) zurückgewonnenes *Phthalimid* (**15**), Smp. 231–233°, IR. identisch. – Aus Fraktionen 36–47: 261 mg (80%) zurückgewonnenes *N-Aminophthalimid* (**11**), Smp. 198–200°, IR. identisch.

4.2. *Behandlung von N-Aminophthalimid (11) mit Eisessig unter den Bedingungen von Exper. 2.2.* Lösung von 324 mg (2,0 mmol) **11** in 100 ml Dichlormethan bei RT. unter magnetischem Rühren mit 215 mg (3,6 mmol) Eisessig versetzt. Nach 1 Std. Zugabe von 966 mg (7,0 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, dann filtriert und Filtrerrückstand mit 3 × 50 ml Dichlormethan gewaschen. Filtrat und Waschlagen bei 30°/14 Torr zur Trockene eingedampft: 273 mg (84%) zurückgewonnenes *N-Aminophthalimid* (**11**), Smp. 198–201°, IR. identisch. Filtrerrückstand in 5 ml Wasser aufgenommen und mit 5proz. Salzsäure angesäuert: Niederschlag von 45 mg (14%) *N,N'*-*Phthaloylhydrazin* (**29**), Smp. 340–343° (nach [7]: 341–344°), nach IR. identisch mit authentischem **29**, bereitet nach [7].

4.3. *Behandlung von N-Aminophthalimid (11) mit siedendem Eisessig.* Lösung von 324 mg (2,0 mmol) **11** in 10 ml Eisessig bis zur völligen Entfärbung (3 Std.) gekocht, dann bei 40°/14 Torr zur Trockene eingedampft. Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Wässrige Phase mit 5proz. Salzsäure angesäuert: 139 mg (43%) *N,N'*-Phthaloylhydrazin (**29**), Smp. 335–339° (nach [7]: 341–344°), nach IR. identisch mit authentischem **29**, bereitet nach [7]. Organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 30°/14 Torr zur Trockene eingedampft; Rückstand auf einer PSC-Platte in Benzol/Essigester 6:4 chromatographiert. Aus der vorderen Zone (Rf = 0,7): 57 mg (20%) *N*-Phthalimido-phthalimid (**16**), Smp. 308–310° (nach [7]: 311–313°), nach IR. identisch mit authentischem **16**, bereitet nach [7]. Aus der hinteren Zone (Rf = 0,3): 109 mg (27%) *N*-Acetylamino-phthalimid (**14**), Smp. 227–229° (nach [7]: 228–230°), nach IR. identisch mit authentischem **14**, bereitet nach [7].

5. 1,4-Di-(*o*-methoxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazen (**33**). – 5.1. *Herstellung.* Suspension von 320 mg (1,0 mmol) *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (**12**) in 200 ml Methanol 2 Std. bis zur vollständigen Lösung gekocht, dann im Stickstoffstrom auf 40 ml eingengt und zwei Tage bei – 20° stehengelassen: Erste Ernte von 194 mg (50%) 1,4-Di-(*o*-methoxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazen (**33**) in farblosen Nadeln, Smp. 156–157° (Zers. unter Gasentwicklung) (*Modifikation A*). – UV. (C₂H₅OH): Max. 286 (18150); Sch. 255 (11150). – IR. (KBr): 3210 *m*, Sch. und 3185 *m* (NH); 3010 *w*; 2950 *w*; 1721 *s* (Arylester); 1667 *s* (Amid I); 1598 *m*; 1578 *m*; 1515 *s* (Amid II); 1485 *m*; 1438 *m*. – NMR. (60 MHz, (CD₃)₂SO): 12,90/br. *s*, 2 H (H–NCO); 8,0–7,8/*m* und 7,8–7,4/*m*, zusammen 8 H im Verhältnis 1:3 (Aryl-H); 3,79/*s*, 6 H (H₃C–OCOAr). – MS.: 209/6 (*M* – N₂ – PNH, vermutlich **36**); 177/35 (*M* – N₂ – PNH – HOCH₃); 163/52; 148/20; 147/39 (PNH); 146/100 (*M* – N₂ – PNH – HOCH₃ – OCH₃); 130/7; 119/5; 105/6; 104/25 (C₆H₄O); 90/39 (*M* – N₂ – PNH – HOCH₃ – OCH₃ – (CO)₂); 76/26 (C₈H₄); 63/8 (C₅H₃); 50/12 (C₄H₂); 28/76 (N₂ und/oder CO).

C₁₈H₁₆N₄O₆ (384,36) Ber. C 56,25 H 4,20 N 14,58% Gef. C 56,31 H 4,12 N 14,68%

Durch sukzessives Einengen der Mutterlauge auf 10 ml bzw. 3 ml bzw. 1 ml und Kristallisation jeweils bei – 20°: drei weitere Ernten von total 155 mg (40%) **33**, Smp. 146–156° (Zers. unter Gasentwicklung); nach IR.-Vergleich identisch mit oben beschriebenem Material der ersten Ernte (*Modifikation A*). Gesamtausbeute 90%.

Durch Kristallisation von 106 mg der ersten Ernte (*Modifikation A*) aus 10 ml Methanol bei RT.: 83 mg der *Modifikation B* von **33** in farblosen Rhomben, Smp. 154° (Zers. unter Gasentwicklung). – IR. (KBr): 3210 *m* (NH); 3080 *w*; 3020 *w*; 2955 *w*; 1708 *s* (Arylester); 1692 *s* (Amid I); 1600 *m*; 1575 *w*; 1515 *s* (Amid II); 1450 *m*; 1432 *m*. – UV., NMR. und MS. identisch mit den entsprechenden Spektren der bei – 20° kristallisierten *Modifikation A*.

C₁₈H₁₆N₄O₆ (384,36) Ber. C 56,25 H 4,20 N 14,58% Gef. C 56,07 H 4,28 N 14,79%

Die *Modifikation B* (Smp. 154°, bei RT. kristallisiert) wird durch Kristallisation bei – 20° wieder in die *Modifikation A* (Smp. 156–157°) umgewandelt.

5.2. *Thermolyse von 1,4-Di-(o-methoxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazen (33).* 50 mg (0,13 mmol) **33** im Ölbad erhitzt. Bei 165° (Badtemp.) plötzliches Verpuffen und Schmelzen. Nach Abkühlen mit 5 ml Methanol versetzt und durch PSC in Dichlormethan/Äther 95:5 zwei Produkte isoliert:

a) *N*-Methoxycarbonyl-anthranilsäure-methylester (**36**), Rf = 0,5–0,6; 23,8 mg (44%), NMR.-spektroskopisch rein; leicht gelbliches Öl, kristallisiert aus Hexan in farblosen Nadelchen, Smp. 56–58° (nach [30]: 61°). – IR. (KBr): 3300 *m* (NH); 3010 *w*; 2962 *m*; 1745 *s* und 1695 *s* (Arylester und Urethan Amid I); 1610 *m*; 1600 *s*; 1588 *m*; 1536 *s* (Urethan Amid II); 1460 *m*; 1433 *m*. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 10,30/br. *s*, 1 H (H–NCO); 8,46/*d* × *d* (*J* = 8 × 2), 1 H (H–C(6)); 7,98/*d* × *d* (*J* = 8 × 3), 1 H (H–C(3)); 7,53/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 3), 1 H (H–C(5)); 6,96/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 2), 1 H (H–C(4)); 3,95/*s*, 3 H und 3,80/*s*, 3 H (H₃C–OCOAr, H₃C–OCON). – MS.: 209/52 (*M*); 177/32 (*M* – HOCH₃); 146/100 (*M* – HOCH₃ – OCH₃); 90/30 (*M* – HOCH₃ – OCH₃ – (CO)₂). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

b) *Phthalimid (15)*, Rf = 0,2–0,3; 17,7 mg (46%), Smp. 229–231°; nach IR. identisch mit authentischem **15**.

5.3. *Acetylierung von 1,4-Di-(o-methoxycarbonyl-benzoyl)-2-tetrazen (33).* 200 mg (0,52 mmol) **33** in einem Gemisch aus 4 ml Essigsäureanhydrid und 4 ml Pyridin 36 Std. bei RT. magnetisch

gerührt. Nach Ansäuern mit 5proz. Salzsäure 2mal mit 50 ml Äther und dann mit Trichlormethan ausgeschüttelt.

Aus der Ätherphase, nach Entsäuern mit Kaliumcarbonat, Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen bei 20°/14 Torr: 260 mg Produktgemisch, aus dem durch PSC in Dichlormethan/Äther 95:5 drei Komponenten isoliert wurden:

a) *N,N'*-Carbonyl-di-(anthranilsäure-methylester) (37), Rf = 0,7; 34 mg (18%), NMR.-spektroskopisch rein; kristallisiert aus Hexan/Äther 2:1 in schwach gelblichen Plättchen, Smp. 143–144° (nach [31]: 144°). – IR. (KBr): 3270 *m* (NH); 2979 *m*; 1716 *m*, 1700 *s* und 1682 *s* (Arylester und Amid I); 1608 *m*; 1585 *s*; 1512 *s* (Amid II); 1450 *s*; 1435 *m*. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 10,65/br. *s*, 2 H (H–NCO); 8,56/*d* × *d* (*J* = 8 × 2), 2 H (H–C(6)); 8,05/*d* × *d* (*J* = 8 × 3), 2 H (H–C(3)); 7,53/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 3), 2 H (H–C(5)); 6,96/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 2), 2 H (H–C(4)); 3,96/*s*, 6 H (H₃C–OCOAr). – MS.: 328/19 (*M*); 296/1 (*M* – HOCH₃); 237/5 (*M* – HOCH₃ – CO₂CH₃); 151/100 (*M* – C₆H₄CO₂CH₃NCO); 146/50 (*M* – HOCH₃ – CO₂CH₃ – C₆H₄NH); 119/61 (*M* – C₆H₄CO₂CH₃NCO – HOCH₃); 90/32 (*M* – HOCH₃ – CO₂CH₃ – C₆H₄NH – (CO)₂ und/oder *M* – C₆H₄CO₂CH₃NCO – HOCH₃ – HCO). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

b) *N*-Acetylanthranilsäure-methylester (38), Rf = 0,4; 51 mg (25%), NMR.-spektroskopisch rein; kristallisiert aus Hexan/Äther 1:1 in farblosen Nadeln, Smp. 98–99° (nach [32]: 101°). – IR. (KBr): 3305 *m* und 3275 *m* (NH); 2980 *m*; 1705 *s*, 1694 *s* und 1688 *s* (Arylester und Amid I); 1605 *m*; 1594 *s*; 1537 *s* und 1524 *s* (Amid II); 1455 *m*; 1434 *m*. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 10,85/br. *s*, 1 H (H–NCO); 8,76/*d* × *d* (*J* = 8 × 2), 1 H (H–C(6)); 8,03/*d* × *d* (*J* = 8 × 3), 1 H (H–C(3)); 7,50/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 3), 1 H (H–C(5)); 7,08/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 2), 1 H (H–C(4)); 3,89/*s*, 3 H (H₃C–OCOAr); 2,23/*s*, 3 H (H₃C–CON). – MS.: 193/24 (*M*); 151/55 (*M* – CH₂CO); 119/100 (*M* – CH₂CO – HOCH₃); 92/23 (*M* – CH₂CO – COOCH₃); 90/7 (*M* – CH₂CO – HOCH₃ – HCO); 43/17 (COCH₃). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

c) *N*-Acetylphthalamidsäure-methylester (35), Rf = 0,1–0,2; nach Kristallisation aus Hexan/Äther (1:1) 55 mg (24%) farblose Nadeln, Smp. 121–122°. – IR. (KBr): 3250 *m* und 3160 *m* (NH); 3060 *w*; 3000 *m*; 2940 *w*; 1735 *s*, 1720 *s* und 1715 *s* (Arylester, Benzamid I und Acetamid I); 1598 *m*; 1575 *m*; 1530 *s* (Benzamid II und Acetamid II); 1433 *m*. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 9,10/br. *s*, 1 H (H–NCO); 8,1–7,9/*m* und 7,7–7,3/*m*, zusammen 4 H im Verhältnis 1:3 (Aryl–H); 3,86/*s*, 3 H (H₃C–OCOAr); 2,47/*s*, 3 H (H₃C–CON). – MS.: 221/2 (*M*); 163/61 (*M* – HNC(=O)CH₃); 148/15 (*M* – HNC(=O)CH₃ – CH₃); 104/14 (*M* – HNC(=O)CH₃ – CH₃ – CO₂); 76/40 (C₆H₄); 50/39 (C₄H₂).

C₁₁H₁₁NO₄ (221,21) Ber. C 59,72 H 5,01 N 6,33% Gef. C 59,10 H 4,70 N 5,92%

Aus der Trichlormethanphase nach Waschen mit Kaliumcarbonat und Trocknen über Magnesiumsulfat: weitere 60 mg (26%) von 35 in farblosen Nadeln, Smp. 115–117°; nach NMR. identisch mit oben beschriebenem Präparat von 35.

6. Versuche mit *trans*-1,4-Bisphthaloyl-2-tetrazen (12). – 6.1. *Acetolyse*. Suspension von 150 mg (0,47 mmol) 12 in 5 ml Eisessig 48 Std. gekocht. Nach Abkühlen auf RT. 30 mg (20 Gew.-%) amorphes polymeres Material abfiltriert, Smp. über 350°, identisch (MS., IR.) mit dem durch Kochen von *N*-Carboxyanthranilsäure-anhydrid (42) in Eisessig erhältlichen polymeren Produkt [37]. Den Inhalt des bei 40°/14–0,5 Torr zur Trockene eingedampften Filtrates in Benzol/Essigester 8:2 suspendiert und an 20 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol/Essigester-Gemischen: 300 ml (8:2), 200 ml (1:1); total 28 Fraktionen à ca. 18 ml.

Aus Fraktionen 5–9: 69 mg (50%) Phthalimid (15), Smp. 231–233°, identisch nach IR. mit authentischem 15.

Aus Fraktionen 12–24: 47 mg (30%) *N*-Carboxyanthranilsäure-anhydrid (42), Smp. 235–240° (Zers. unter Gasentwicklung) (nach [36]: 243° (Zers.)), nach IR. (KBr) [40], NMR. (CF₃COOH bzw. (CD₃)₂SO) und MS. identisch mit authentischem 42, bereitet nach [36]. – NMR. (60 MHz, CF₃COOH): 9,96/*s*, 1 H (H–N); 8,22/*d* × *d* (*J* = 8 × 2), 1 H (H–C(6)); 7,91/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 2), 1 H (H–C(4)); 7,42/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 1), 1 H (H–C(5)); 7,32/*d* × *d* (*J* = 8 × 1), 1 H (H–C(3)). – NMR. (100 MHz, (CD₃)₂SO): 11,66/br. *s*, 1 H (H–N); 7,92/*d* × *d* (*J* = 8 × 2), 1 H (H–C(6)); 7,74/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 2), 1 H (H–C(4)); 7,25/*d* × *d* × *d* (*J* = 8 × 8 × 1), 1 H (H–C(5)); 7,16/*d* × *d* (*J* = 8 × 1), 1 H (H–C(3)). – MS.: 163/50 (*M*); 119/100 (*M* – CO₂); 92/90 (*M* – CO₂ – CO + H). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

6.2. *Versuch zur Hydrierung von 12 in Dioxan.* Suspension von 150 mg (0,47 mmol) **12** und 50 mg 10proz. Pd/C in 100 ml Dioxan während 24 Std. bei RT. und Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt: keine Aufnahme von Wasserstoff. Nach Filtration vom Katalysator und Waschen des Filtrerrückstands mit heissem Aceton aus Filtrat und Waschlaugen 142 mg (95%) des eingesetzten Tetrazens **12** zurückerhalten.

6.3. *Versuch zur Hydrierung von 12 in heissem Eisessig.* Suspension von 150 mg (0,47 mmol) **12** und 50 mg 10proz. Pd/C in 85 ml Eisessig während 40 Std. bei etwa 70° und 41 psi Wasserstoffdruck im Parr-Apparat geschüttelt. Filtration des Gemisches über «High-flow», Waschen des Rückstandes mit 2 × 10 ml heissem Eisessig und Eindampfen des Filtrates bei 50°/14–0,5 Torr zur Trockene ergab 135 mg gelblichen Rückstand. Aus diesem durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester-Gemischen (vgl. 6.1): 70 mg (50%) *Phthalimid* (**15**) und 47 mg (30%) *N-Carboxyanthranilsäure-anhydrid* (**42**), Smp. 225–235° (Zers. unter Gasentwicklung) (nach [36]: 243° (Zers.)), identifiziert wie in 6.1.

7. Herstellung und Reaktionen von Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbammat) (43). – 7.1 *Methyl-(N-methyl-carbammat) (45).* Bereitet (87%) nach [41] aus Methylisocyanat und Methanol, Sdp. 156–158°. – IR. (Film): 3330 *m* (NH); 2940; 1705 *s* (Urethan Amid I); 1539 *m* (Amid II); 1465 *m*; 1420 *m*. – NMR. (60 MHz, CCl₄): 6,05/bf. *s*, 1 H (H–N); 3,59/*s*, 3 H (H₃C–O); 2,75/*s* und 2,67/*s*, zusammen 3 H im Verhältnis 1,8:1,2 (H₃C–N in zwei Amidkonformeren).

7.2. *Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbammat) (43).* Bereitet nach [38] durch tropfenweise Zugabe von 110 g (1,24 mol) **45** während einer Std. zu 550 ml magnetisch gerührter und auf ca. 0° gekühlter rauchender Salpetersäure. Anschliessend Gemisch auf 1,5 kg Eis gegossen, mit 1000 ml Wasser verdünnt und mit 4 × 300 ml Äther ausgeschüttelt. Gelbe Ätherphase mit 2 × 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und bei 20°/14 Torr vom Äther befreit. Durch Destillation des gelben Öls nach Abtrennung geringer Mengen Vorlaufs: 124,4 g (75%) Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbammat) (**43**), Sdp. 84–86°/11 Torr (nach [38]: 67%, Sdp. 93–94°/15 Torr) als hellgelbes Öl. – IR. (Film): 2960 *w*; 1772 *s*; 1743 *m*, Sch.; 1588 *s* (NO₂); 1455 *m*; 1422 *m*. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 3,88/*s*, 3 H und 3,56/*s*, 3 H (H₃C–N und H₃C–O). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

7.3. *Reduktion von Methyl-(N-methyl-N-nitro-carbammat) (43), sowie anschliessende Oxydation mit Brom nach Backer [38].* Zu einer magnetisch gerührten und auf 5–10° gekühlten Lösung von 60 g (1,0 mol) Eisessig in 100 ml Wasser 20 g (0,15 mol) **43** und 75 g (1,15 mol) Zinkstaub in kleinen Portionen innerhalb 2 Std. gegeben, dann filtriert und das klare, nahezu farblose Filtrat in zwei Hälften geteilt. (Prozentualausbeuten im folgenden durch Korrektur auf den Gesamtansatz errechnet.)

a) *Erste Hälfte:* Bei 0° mit Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung durch überschüssiges Brom versetzt und einige Std. bei RT. stehengelassen¹¹⁾. Farblosen Niederschlag abfiltriert: 816 mg (11%) rohes Tetrazen **32**, Smp. 188–190° (Zers. unter Gasentwicklung). Kristallisation aus 20 ml 96proz. Äthanol: 627 mg (8%) reines *1,4-Dimethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-2-tetrazen (32)*, Smp. 190–190,5° (Zers. unter Gasentwicklung) (nach [38]: 187,5°). – UV. (CH₂Cl₂): Max. 270 (18400); Sch. 255 (14050). – IR. (KBr): 2930 *w*; 1718 *s*; 1470 *m*; 1449 *m*; 1406 *m*. – NMR. (60 MHz, CDCl₃): 3,89/*s*, 3 H und 3,39/*s*, 3 H (H₃C–N und H₃C–O). – MS.: 204/70 (*M*); 116/50 (*M* – CH₂NCO₂CH₃); *m** ca. 65,9; 75/12; 72/8; 59/100 (CO₂CH₃); 43/57 (CH₃CO); 28/84 (N₂). – Elementaranalyse (C, H, N) stimmend.

Filtrat nach Neutralisation (Natriumcarbonat) mit 3 × 50 ml Äther ausgeschüttelt, Ätherphase über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Im gelblichen, öligen Rückstand (4,35 g) Kristallisation von 50 mg (1%) Tetrazen **32**, Smp. 188–190° (Zers. unter Gasentwicklung), nach IR. identisch mit zuvor erhaltenem **32**. Nach Abtrennung der Kristalle, Destillation des Öls: 3,00 g (45%) *Methyl-(N-methyl-carbammat) (45)*, Sdp. 50–54°/12 Torr, identisch nach IR. mit authentischem **45** (s. oben). Destillationsrückstand verworfen.

b) *Zweite Hälfte* des Rohfiltrates: Nach Neutralisation (Natriumcarbonat) mit Portionen von je 50 ml Äther solange ausgeschüttelt, bis die Ätherphase nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Eindampfen bei 20°/14 Torr keinen Rückstand ergab (insgesamt mit 5 × 50 ml Äther extra-

¹¹⁾ Ausbeute an Tetrazen **32** praktisch gleich (10%), wenn die essigsäure Reduktionslösung vor Behandlung mit Bromwasser durch Natriumcarbonat unter Kühlung neutralisiert wurde.

hiert): 3,10 g bräunliches Öl, daraus durch Destillation: 2,46 g (37%) *Methyl-(N-methyl-carbammat)* (**45**), Sdp. 51–54°/12 Torr, identisch nach IR. mit authentischem **45**. Im Destillationsrückstand Kristallisation von 60 mg (1%) Tetrazen **32**, Smp. 188–190° (Zers. unter Gasentwicklung), nach IR. identisch mit zuvor erhaltenem **32**.

10% der nach erschöpfender Ätherextraktion verbleibenden wässrigen Phase mit Bromwasser gesättigt: Niederschlag von 40 mg (5%) *Tetrazen 32*, Smp. 188–189° (Zers. unter Gasentwicklung), nach IR. identisch mit zuvor erhaltenem **32**. Nach Abtrennen des Tetrazen-Niederschlages, Ausschütteln der bromhaltigen Lösung mit 2 × 10 ml Äther, Trocknen der Ätherphase über Kaliumcarbonat, Eindampfen bei 20°/20 Torr und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 45–50°/12 Torr: 102 mg (15%) *Methyl-(N-methyl-carbammat)* (**45**), identisch nach IR. mit authentischem **45** (s. oben).

20% der nach erschöpfender Ätherextraktion verbleibenden wässrigen Phase mit ca. 1 g Benzaldehyd versetzt, über Nacht bei RT. magnetisch gerührt, dann mit Petroläther (60–80°) ausgeschüttelt (Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds), auf 1/4 des Volumens eingengt, mit Äther ausgeschüttelt, Ätherphase über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Aus dem zurückbleibenden Öl nach einigen Tagen 14 mg (0,5%) *Hydrazon 46* in bräunlichen, nach Waschen mit Äther farblosen Kristallen, Smp. 77–78° (nach [38]: 77,5°), – IR. (KBr): 2960 w; 1710 s; 1600 m; 1573 w; 1476 m; 1454 m; 1448 m; 1410 m. – MS.: 192/40 (M); 133/13; 118/31; 104/58; 89/100; 77/38 (C₆H₆); 74/92; 59/56.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 405 (1969).
- [2] D. M. Lemal, 'Aminonitrenes (1,1-Diazenes)' in W. Lwowski (ed.), 'Nitrenes', S. 345–403, Interscience Publ., New York-London-Sydney-Toronto, 1970.
- [3] C. G. Overberger, J.-P. Anselme & J. G. Lombardino, 'Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds', S. 12–15, Ronald Press, New York, 1966.
- [4] M. Busch & K. Lang, *J. prakt. Chem.* [2] 144, 291 (1936).
- [5] W. R. McBride & E. M. Bens, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5546 (1959).
- [6] L. A. Carpino, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4427 (1957).
- [7] H. D. K. Drews & H. H. Hatt, *J. chem. Soc.* 1937, 16.
- [8] J. B. Aylward, *Quart. Rev.* 25, 407 (1971).
- [9] H. E. Baumgarten & A. Staklis, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1141 (1965).
- [10] R. O. C. Norman, R. Purchase, C. B. Thomas & J. B. Aylward, *J. chem. Soc., Perkin I* 1972, 1692.
- [11] M. P. Cava, D. R. Napier & R. J. Pohl, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2076 (1963).
- [12] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1971, 800.
- [13] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1969, 146; *J. chem. Soc. (C)* 1970, 576; L. A. Carpino & R. K. Kirkley, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1784 (1970); D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 1276 (1972); L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 26, 629 (1972); R. S. Atkinson & R. Martin, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 386.
- [14] H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. France* 1974, 635.
- [15] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist & C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1969, 147; *J. chem. Soc., Perkin I* 1973, 550.
- [16] D. W. Jones, *Chem. Commun.* 1971, 1130; *J. chem. Soc., Perkin I* 1972, 225; 2728.
- [17] D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist & C. W. Rees, *J. chem. Soc., Perkin I* 1972, 1317.
- [18] T. L. Gilchrist, C. W. Rees & E. Stanton, *J. chem. Soc. (C)* 1971, 988; D. W. Jones, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 884.
- [19] T. L. Gilchrist, C. W. Rees & E. Stanton, *Chem. Commun.* 1971, 801.
- [20] L. Horner, G. Bauer & J. Dörge, *Chem. Ber.* 98, 2631 (1965).
- [21] W. Lwowski, R. DeMauriac, T. W. Mattingly, Jr. & E. Scheiffele, *Tetrahedron Letters* 1964, 3285; R. Kreher & G. H. Bockhorn, *Angew. Chem.* 76, 681 (1964).
- [22] C. G. Overberger, N. P. Marullo & R. G. Hiskey, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1374 (1961).
- [23] R. A. Clement, *J. org. Chemistry* 25, 1724 (1960).
- [24] T. J. Kealey, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 966 (1962).

- [25] *H. E. Baumgarten, P. L. Creger & R. L. Zey*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3977 (1960); *C. W. Rees & M. Yelland*, Chem. Commun. **1969**, 377; J. chem. Soc., Perkin I **1972**, 77; *B. V. Joffe & L. A. Kartsova*, Tetrahedron Letters **1973**, 619.
- [26] *D. W. Jones*, Chem. Commun. **1970**, 1084.
- [27] *K. Nakanishi*, 'Infrared Absorption Spectroscopy - Practical', S. 47, Holden-Day, San Francisco, and Nankodo, Tokyo, 1962.
- [28] *H. R. Schweizer*, Helv. **52**, 2236 (1969).
- [29] *M. E. A. Klobbie*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **9**, 134 (1890).
- [30] *E. Erdmann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 2159 (1899); *J. Hredt & H. Hof*, ibid. **33**, 21 (1900).
- [31] *J. A. Murray & F. B. Dains*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 144 (1934).
- [32] *H. Erdmann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 3570 (1899).
- [33] *M. Zanger*, Org. Magnet. Resonance **4**, 1 (1972).
- [34] *L. Birkhofer*, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 429 (1942).
- [35] *C. Paal & W.-N. Yao*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63 B**, 57 (1930).
- [36] *E. C. Wagner & M. F. Fegley*, Org. Syntheses **27**, 45 (1947).
- [37] *G. Schmidt*, J. prakt. Chem. [2] **36**, 370 (1887).
- [38] *M. H. J. Bacher*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **31**, 142 (1912).
- [39] *W. S. Wadsworth, Jr.*, J. org. Chemistry **34**, 2994 (1969).
- [40] *D. G. O'Sullivan & P. W. Sadler*, J. chem. Soc. **1957**, 2916.
- [41] *J. W. Boehmer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 379 (1936).

109. Die Alkaloide von *Gabunia eglandulosa* STAFF

155. Mitteilung über Alkaloide¹⁾

von **Vincent C. Agwada, Yutaka Morita, Ulrich Renner***,
Manfred Hesse und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

*) *Ciba-Geigy AG*, Chemische Forschungslaboratorien der Division Pharma, CH 4002 Basel

(3. III. 75)

Summary. From the root bark of the *Apocynaceae* *Gabunia eglandulosa* STAFF seven indole alkaloids were isolated. Besides the known indole alkaloids (-)-isovoacangine (**1**), (-)-coronaridine (**2**), voacamine (**3**), vobasine (**4**), and perivine (**5**), two new bases (-)-19-hydroxy-isovoacangine (**6**) and 19-hydroxy-coronaridine (**15**) were isolated. Compound **6** was obtained by oxidation of isovoacangine with iodine. Similar oxidation reactions with voacangine (**12**) were studied.

Die im Titel genannte Pflanze wurde von Dr. *F. Haerdi* in Tansania gesammelt und von ihm [2] näher beschrieben. Die Identifikation als *Gabunia eglandulosa* STAFF (= *Gabunia longiflora* STAFF = *Tabernaemontana chartacea* PICH.) (Familie *Apocynaceae*) erfolgt durch Prof. *F. Markgraf* (Zürich) (siehe exper. Teil).

Zur Gewinnung der Alkaloide wurde die Wurzelrinde mit Methanol extrahiert und die basischen Komponenten durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt. Insgesamt konnten sieben Alkaloide erhalten werden. Das Hauptalkaloid erwies sich in allen Eigenschaften, auch hinsichtlich der ORD., als identisch mit (-)-Isovoacangin (**1**). Ein Nebenalkaloid konnte an Hand des direkten Vergleiches, inklusive der optischen Eigenschaften, als (-)-Coronaridin (**2**) identifiziert werden. In

¹⁾ 154. Mitt., s. [1].