

85. Azimine. II¹⁾. Synthese und thermische Fragmentierung von *cis*- und *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin²⁾

von Christian Leuenberger³⁾, Martin Karpf³⁾, Lienhard Hoesch und André S. Dreiding
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 74–76, CH–8001 Zürich

(9. II. 77)

Azimes. II¹⁾. Preparation and Thermal Fragmentation of *cis*- and *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimine²⁾

Summary

cis- and *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimine (**11** and **12**) were synthesized from *cis*-di[¹⁵N]-azobenzene (**10**) and phthalimido-nitrene (**2**), the latter generated by lead tetraacetate oxidation of N-aminophthalimide (**1**). Useful information was obtained from the comparison of several data of **11** and **12** with those of the unmarked diphenyl-azimines **5** and **6** (R = C₆H₅).

The ¹⁵N- and ¹³C-NMR. spectra of **11** and **12** were interpreted to furnish additional evidence for the azimine structure and for the indicated configurations. The IR. spectra permitted identification of two bands in the 1200 to 1450 cm⁻¹ region, probably characteristic for the functionality of diaryl-phthalimido-azimines. Comparison of the mass spectrum of **11/12** with that of the unmarked analogues **5/6** (R = C₆H₅) permitted the interpretation of the fragmentation paths of 1-phthalimido-azimines. The major path may be the purely thermal decomposition to **13** and **7** (R = C₆H₅), respectively. Two other competing fragmentation paths are discussed.

Prolonged thermolysis of **11** at 61° in solution gave 83% of N,N'-diphenyl-NN'-phthaloyl-di[¹⁵N]-hydrazine (**13**) of 98% isotope purity, which means that the imide nitrogen atom and N(1) of the azimine function are removed in this reaction. A mechanism passing through an intermediate cyclic tetrazene **16** is considered.

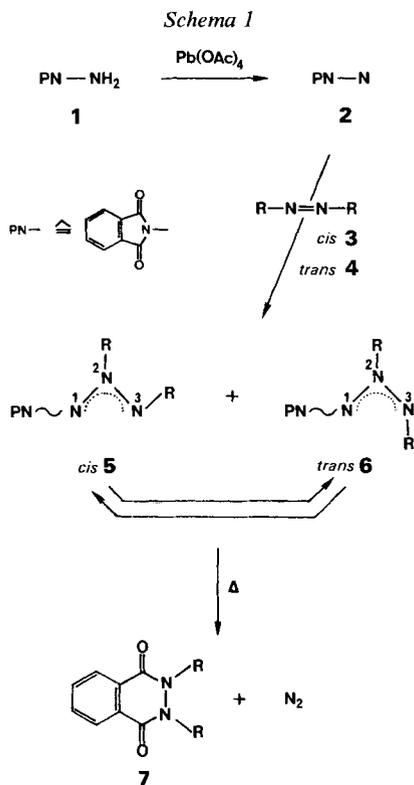
Benzocyclobutenedione (**14**) added to *trans*-azobenzene (**4**, R = C₆H₅) under the influence of a high pressure lamp in a quartz apparatus to give N,N'-diphenyl-N,N'-phthaloyl-hydrazine (**7**, R = C₆H₅). This reaction was found not to take place in the dark, even after prolonged heating in trichloromethane.

¹⁾ Teil I, siehe [1].

²⁾ Teilweise vorgetragen in der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8./9. Oktober 1976 in Genf und als Autoreferat veröffentlicht [2].

³⁾ Aus den Diplomarbeiten von M. Karpf und C. Leuenberger, Universität Zürich 1971 und 1976.

1. Einleitung. – Die Struktur der beiden stereoisomeren 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimine (**5** und **6**, $R = C_6H_5$), die durch Addition des Phthalimido-nitrens (**2**) an *cis*- und *trans*-Azobenzol (**3** und **4**, $R = C_6H_5$) erhältlich sind, konnten wir bisher nur durch Analogieschlüsse mit den Strukturargumenten für andere 1-Phthalimido-azimine **5** und **6** und aufgrund der mit *cis* und *trans*-Azoxybenzol vergleichbaren UV.-Spektren zuordnen [1]. Die Kompliziertheit der 1H -NMR.-Spektren beider Diphenyl-azimine **5** und **6** ($R = C_6H_5$) verhinderte die Beobachtung der für die offenkettige Stickstoffstruktur zu erwartenden Nichtäquivalenz der beiden Phenylsubstituenten.

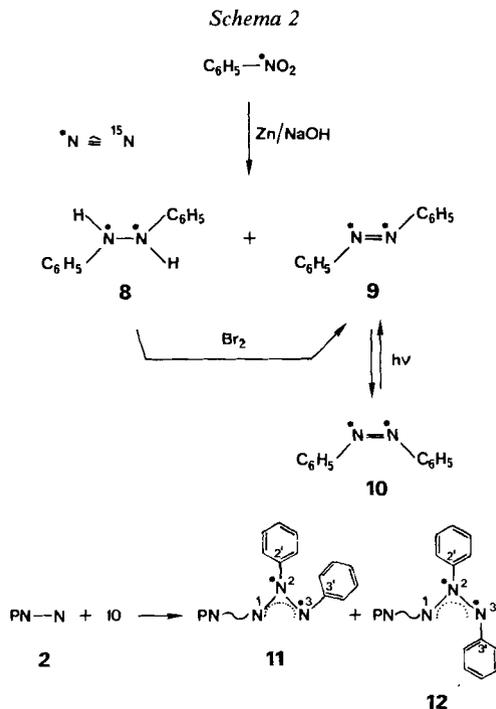


Überhaupt beruhen unsere Strukturargumente für alle von uns bisher hergestellten 1-Phthalimido-azimine (**5** und **6**) im wesentlichen nur auf einer spektroskopischen Charakterisierung der Substituenten; das Azimingerüst selber konnten wir spektroskopisch nicht erfassen.

Wir beschreiben hier die Synthese und Eigenschaften der in 2- und 3-Stellung durch ^{15}N markierten Isotopisomeren von **5** und **6** ($R = C_6H_5$). Zur Charakterisierung der Azimin-Funktionalität sind deren ^{15}N - und ^{13}C -NMR.- sowie die IR.-Spektren von besonderem Interesse. Die MS.-Spektren erlauben eine Interpretation der Aziminfragmentierung, und die Analyse ihrer Thermolyseprodukte offenbart den Mechanismus ihrer Umwandlung in N, N' -disubstituierte N, N' -Phthaloyl-hydrazine (**7**) [1].

2. Synthese von *cis*- und *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di¹⁵N]-azimin (11 und 12). – Reduktion von ¹⁵N-markiertem Nitrobenzol (Isotopenreinheit nach Angaben des Herstellers⁴) 98,7%) durch Zink in methanolischer Natronlauge nach [3] mit chromatographischer Aufarbeitung ergab 76% *trans*-Di¹⁵N]-azobenzol (9) neben 13% Di¹⁵N]-hydrazobenzol (8), aus dem durch Hypobromit-Oxydation weitere 10% der Azoverbindung 9 gewonnen wurden. Photoisomerisierung [4] von 9 (*trans*) mit chromatographischer Abtrennung des im photostationären Gleichgewicht zu etwa 18% vorliegenden *cis*-Isomeren 10 und erneute Bestrahlung des zurückgewonnenen *trans*-Isomeren 9 ergab nach vier Durchläufen insgesamt 55% *cis*-Di¹⁵N]-azobenzol (10). Beide Azoverbindungen, 9 und 10, waren nach ihren Elementaranalysen und Massenspektren zu mindestens 98% isotopenrein.

Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (1) in Gegenwart von *cis*-Di¹⁵N]-azobenzol (10)⁵ unter den in [1] angegebenen Bedingungen ergab 83% *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di¹⁵N]-azimin (11) und 2% des *trans*-Isomeren 12. Zur Gewinnung grösserer Mengen von 12, die zu dessen NMR.-spektroskopischer Charakterisierung benötigt wurden, wurde das *cis*-Azimin 11 thermisch isomerisiert (s. [1]). Das chromatographisch aus dem (2:1)-Gleichgewichtsgemisch von 11 und 12 abgetrennte *trans*-Azimin 12 war nach IR.-Spektrum identisch mit dem unmittelbar aus der Nitrenaddition an die *cis*-Azoverbindung 10 in kleiner



⁴) Stohler Isotope Chemicals.

⁵) *cis*-Di¹⁵N]-azobenzol (10) wurde eingesetzt, da *cis*-Azoverbindungen (3) mit Phthalimido-nitren (2) höhere Ausbeuten an Aziminen 5/6 liefern als *trans*-Azoverbindungen (4) [1].

Ausbeute erhaltenen *trans*-Azimin **12**. Das bedeutet, dass diese Stereoisomerisierung – übereinstimmend mit den für die Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (**5** \rightleftharpoons **6**) in Betracht gezogenen Mechanismen [1] – keine Veränderung der Isotopenverteilung im Stickstoffgerüst bewirkt hatte.

In beiden stereoisomeren Aziminen, **11** und **12**, sind nach den Elementaranalysen und Massenspektren (s. auch unten) je zwei ^{15}N -Atome enthalten, und zwar mit einer Isotopenreinheit von mindestens 98%. Die ^{15}N -Atome nehmen – wie zu erwarten – die Gerüstplätze 2 und 3 ein, an denen jeweils ein Phenylsubstituent sitzt; dies wird im folgenden Abschnitt belegt.

3. ^{15}N - und ^{13}C -NMR.-Spektren. – Die wichtigsten Aspekte der ^{15}N - und ^{13}C -NMR.-Spektren der ^{15}N -markierten Azimine **11** und **12** sind schon an anderer Stelle dargestellt und interpretiert worden [5]. Wir beschreiben diese Spektren vollständig im experimentellen Teil und fassen hier bloss die Folgerungen für unsere Strukturzuordnung zusammen:

1) In den ^{15}N - und ^{13}C -NMR.-Spektren beider Isomeren, **11** und **12**, tritt die Nichtäquivalenz von N(2) und N(3) bzw. der daran gebundenen Phenylsubstituenten klar zutage;

2) Die relativ grossen Werte für $J_{\text{N,N}}$ (in **11** (*cis*): 15,0 Hz; in **12** (*trans*): 13,4 Hz) zeigen, dass die ^{15}N -Atome benachbarte Gerüstplätze in den Aziminstrukturen **11** und **12** einnehmen, und aus dem Aufspaltungsmuster der ^{13}C -NMR.-Signale von **11** und **12** folgt, dass die beiden Phenylgruppen je an ein ^{15}N -Atom gebunden sind; diese Befunde sind nur mit der Konstitution von 1-Phthalimido-aziminen (**5/6**) verträglich;

3) Die $^2J_{\text{N,C}}$ -Kopplungen zwischen N(3) und dem α -C-Atom des an N(2) gebundenen Phenylsubstituenten liefern wegen ihrer deutlich unterschiedlichen Grösse (in **11** (*cis*): 2,0 Hz; in **12** (*trans*): 6,9 Hz) eine unabhängige Bestätigung der früher [1] aus UV.-Analogie zu den entsprechenden Azoxyverbindungen getroffenen Konfigurationszuordnungen für **5** und **6** ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$);

4) Der Vergleich der ^{15}N - und ^{13}C -NMR.-Spektren der Azimine **11** bzw. **12** mit den Spektren von *cis* bzw. *trans*-Di[^{15}N]-azoxybenzol zeigt die grosse Ähnlichkeit dieser Verbindungsklassen. Damit werden auch die für andere 1-Phthalimido-azimine aus Analogien zu Azoxyverbindungen gewonnenen Strukturargumente [1] bekräftigt.

4. IR.-Spektren. – Auf der Suche nach IR.-Banden, die für das Azimingerüst charakteristisch sein könnten, haben wir die IR.-Spektren der nichtmarkierten 2,3-Diphenyl-azimine **5** (*cis*, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und **6** (*trans*, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit denen ihrer Isotopisomeren **11** (*cis*) und **12** (*trans*) in KBr und in CHCl_3 verglichen. Dabei fallen, neben einer Anzahl um 5 cm^{-1} und weniger verschobener Banden, je zwei Banden mittlerer bis hoher Intensität auf, die in den markierten Verbindungen um mehr als 10 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen gegenüber den unmarkierten verschoben sind. Diese Banden sind in Tab. I zusammengestellt. Die kürzerwelligen bei etwa 1250 cm^{-1} liessen sich in CHCl_3 wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels nicht beobachten.

Zwei Banden, deren Intensität und Lage mit denen der in Tab. I aufgeführten IR.-Banden vergleichbar sind, treten auch in den IR.-Spektren von *cis*- und *trans*-2,3-

Tabelle 1. *Deutlich verschobene IR.-Signale von cis- und trans-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (11 und 12) im Vergleich mit denjenigen der nichtmarkierten Isotopisomeren 5 (cis, R = C₆H₅) und 6 (trans, R = C₆H₅)*

Aufnahme in	<i>cis</i>		<i>trans</i>	
	5 , R = C ₆ H ₅ (- ¹⁴ N, ¹⁴ N-)	11 (- ¹⁵ N, ¹⁵ N-)	6 , R = C ₆ H ₅ (- ¹⁴ N, ¹⁴ N-)	12 (- ¹⁵ N, ¹⁵ N-)
KBr	1409 _s	1372 _s	1437 _m	1390 _m
CHCl ₃	1410 _m	1367 _m	1431 _m	1391 _m
KBr	1258 _m	1227 _m	1258 _m	1235 _m

Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimin (**5** und **6**, R = *p*-CH₃C₆H₄) [1] auf, und zwar in KBr bei 1417 und 1265 cm⁻¹ (*cis*-Isomer) bzw. bei 1435 und 1260 cm⁻¹ (*trans*-Isomer). Nach Intensität und Lage vergleichbare Banden fehlen jedoch in den IR.-Spektren von in 2,3-Stellung aliphatisch substituierten 1-Phthalimido-aziminen (**5** und **6**, R = Alkyl) [1]. Es kann sich also bei den in Tab. 1 aufgeführten IR.-Banden nicht um solche des isolierten Azimingerüsts handeln, sondern es müssen dafür Gerüstschwingungen verantwortlich sein, an denen ausser Stickstoffatomen der Aziminfunktion auch die daran sitzenden aromatischen Substituenten beteiligt sind. Verschiebungen gleicher Grössenordnung und Richtung wurden beim IR.-Vergleich von nichtmarkierten aromatischen Azoverbindungen mit ihren Isotopisomeren mit einem oder zwei ¹⁵N-Atomen beobachtet [6] und der N=N- bzw. den Aryl-N-Valenzschwingungen zugeordnet.

Diese Analogie führt uns zur Vermutung, dass die IR.-Bande bei 1450 bis 1400 cm⁻¹ in den nichtmarkierten 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (z. B. **5** und **6**, R = C₆H₅, s. Tab. 1) einer N-N-Valenzschwingung im Aryl-N(2)-N(3)-aryl-Teilgerüst, und diejenige bei etwa 1250 cm⁻¹ einer Aryl-N(2)- oder Aryl-N(3)-Valenzschwingung zugeordnet werden könnten.

5. Massenspektren. – Im Teil I der Mitteilungsfolge über Azimine [1] hatten wir die Massenspektren von 1-Phthalimido-aziminen (**5/6**) verglichen und die Zerfallsähnlichkeiten dem gemeinsamen Konstitutionstyp dieser Verbindungsklasse zugeschrieben. Dabei (s. Tab. 2 in [1]) zeigte sich zunächst, dass bei stereoisomeren 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**5/6**, R = Aryl) die relativen Pik-Intensitäten weitgehend unabhängig von der Konfiguration der eingesetzten Azimine sind. Wir nahmen daher an, dass die bei diesen Verbindungen in Lösung beobachtete [1] thermische *cis/trans*-Isomerisierung auch im Einlaßsystem des Massenspektrometers als rasches Gleichgewicht vorgelagert ist⁶⁾. Wir werden daher im folgenden die Massenspektren unserer 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimine (**5/6**, R = C₆H₅ bzw. **11/12**) ohne Rücksicht auf deren Konfiguration besprechen und nehmen an, dass unsere Schlussfolgerungen auch für andere 1-Phthalimido-azimine (**5** und **6**), insbesondere für R = Aryl, gelten.

Der erste Fragmentpik in den Massenspektren aller unserer Azimine **5/6** (R = Aryl oder Alkyl) hat die Masse von *M* – 28 (s. Tab. 2 in [1]), was vermutlich in allen Fällen

⁶⁾ Nur bei den stereoisomeren 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-aziminen (**5** und **6**, R = CH₃) ist die Intensität des ersten Fragmentpiks bei *m/e* 190, d. h. bei *M* – 28, deutlich abhängig von der Konfiguration. Mit diesen Aziminen hatten wir auch keine thermische Stereoisomerisierung realisieren können [1].

der Abspaltung von N_2 entspricht. Dies ist im Fall des 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimins (**5/6**, $R = C_6H_5$) durch Hochauflösung von m/e 314 ($C_{20}H_{14}N_2O_2$) gesichert. Ein metastabiler Pik, der der Abspaltung von N_2 aus dem Molekular-Ion entspräche, tritt in den Massenspektren der Azimine **5/6** nicht auf. Es stellt sich daher die Frage, ob die Abspaltung von N_2 aus dem Molekular-Ion der Azimine **5/6**, oder ob sie thermisch im Einlaßsystem des Spektrometers unter Ausbildung von N,N'-disubstituiertem N,N'-Phthaloyl-hydrazin (**7**) [1] erfolgt. Für die zweite Möglichkeit sprechen zwei Befunde:

a) Die Intensitäten der ($M - 28$)-Pike in den Massenspektren von *cis*- im Vergleich zu *trans*-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (**5** und **6**, $R = CH_3$) verhalten sich parallel zu den thermischen Stabilitäten [1] dieser beiden stereoisomeren Azimine: Die relative Intensität des ($M - 28$)-Piks beträgt nämlich beim thermisch labileren *cis*-Isomeren **5** ($R = CH_3$) 29%, beim stabileren *trans*-Isomeren **6** ($R = CH_3$) dagegen nur 1% [1];

b) Im Massenspektrum von 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di ^{15}N -azimin (**11/12**) werden die gleichen Stickstoffatome, nämlich die beiden ^{14}N , abgespalten wie bei seiner thermischen Fragmentierung (s. Abschnitt 6). In der weiteren Diskussion der Massenspektren unserer Azimine **5/6** gehen wir also davon aus, dass die dort registrierte Abspaltung von Stickstoff eine thermische Reaktion darstellt.

Vergleicht man nun die Massenspektren der Azimine **5/6** mit denen der entsprechenden Hydrazine **7**, so zeigt sich, dass bei den Aziminen ausser den auch bei **7** auftretenden Piken noch weitere vorkommen, welche vom eigentlichen massenspektrometrischen Zerfall der Azimine **5/6** herrühren müssen. Dieser Vergleich ist für 2,3-Diphenyl-azimin **5/6** ($R = C_6H_5$) und N,N'-Diphenyl-hydrazin **7** ($R = C_6H_5$), sowie für ihre Isotopisomeren **11/12** und **13**, in Tab. 2 dargestellt.

Unter Beachtung der Isotopenverschiebungen im Vergleich des unmarkierten **5/6** ($R = C_6H_5$) mit dem markierten Azimin **11/12** lassen sich zwei konkurrierende Wege für den eigentlich massenspektroskopischen Zerfall des Molekular-Ions⁷⁾ von **5/6** ($R = C_6H_5$) vorschlagen (s. *Schema 3*): *Weg a* führt unter Spaltung der Bindung zwischen N(1) und seinem Phthalimido-Substituenten unter H-Verschiebung einerseits zu m/e 147 ($C_8H_5NO_2$, vermutlich Phthalimid) und andererseits zu einem Bruchstück $C_{12}H_9N_3$ (m/e 195). Ein metastabiler Pik bei m/e 111,3 verknüpft das Molekular-Ion mit dem Pik bei m/e 195 als Primärfragment. *Weg b* führt unter Spaltung der N(1)-N(2)-Bindung einerseits – möglicherweise über intermediäres Phthalimidonitren (**2**) – unter Verlust von N_2 zu m/e 132 ($C_8H_4O_2$, vermutlich Benzocyclobutendion) und andererseits zu m/e 182 ($C_{12}H_{10}N_2$, vermutlich Azobenzol). Die weiteren Fragmente bei m/e 105 ($C_6H_5N_2$) und bei m/e 152 ($C_{12}H_8$) kommen auch in den Massenspektren von *cis*- und *trans*-Azobenzol (**3** und **4**, $R = C_6H_5$) bzw. ihrer Isotopisomeren **9** und **10** vor (vgl. exper. Teil).

Auch im Massenspektrum des N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-hydrazins (**7**, $R = C_6H_5$) lassen sich eine Reihe von Piken durch Vergleich mit dem Massenspektrum des Isotopisomeren **13** und durch teilweise Hochauflösung befriedigend deuten. Zur

⁷⁾ Die in den *Schemata 3* und *4* und im Text angegebenen Fragmentstrukturen sollen nur der Vorstellung dienen. Beobachtete und mit den angenommenen Zerfallswegen übereinstimmende metastabile Pike sind als m^* aufgeführt.

Tabelle 2. Massenspektren von 2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (5/6, R = C₆H₅) und N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-hydrazin (7, R = C₆H₅) sowie von den Isotopisomeren 11/12 bzw. 13

5/6, R = C ₆ H ₅ (11/12)		Zusammen- setzung ^{a)}	7, R = C ₆ H ₅ (13)	
m/e	%		m/e	%
342 (344)/	3 ^{b)}	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₂		
314 (316)/	12	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	314 (316)/	100 ^{b)}
297 (299)/	4	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ O	297 (299)/	37
269 (271)/	8	C ₁₉ H ₁₃ N ₂	269 (271)/	48
223 (224)/	5	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223 (224)/	53
195 (197)/	12	C ₁₂ H ₉ N ₃		
182 (184)/	11	C ₁₂ H ₁₀ N ₂		
179 (180)/	7	C ₁₃ H ₉ N	179 (180)/	63
167 (168)/	4	C ₁₂ H ₉ N	167 (168)/	18
152 (152)/	5	C ₁₂ H ₈	152 (152)/	14
147 (147)/	6	C ₈ H ₅ NO ₂		
132 (132)/	8	C ₈ H ₄ O ₂		
105 (107)/	10	C ₆ H ₅ N ₂		
104 (104)/	100	C ₇ H ₄ O	104 (104)/	66
91 (92)/	15	C ₆ H ₅ N/C ₇ H ₇ = 8:2	91 (92)/	45
77 (77)/	83		77 (77)/	90
76 (76)/	53		76 (76)/	52
51 (51)/	28		51 (51)/	20
50 (50)/	23		50 (50)/	14
28 (28)/	14		28 (28)/	16

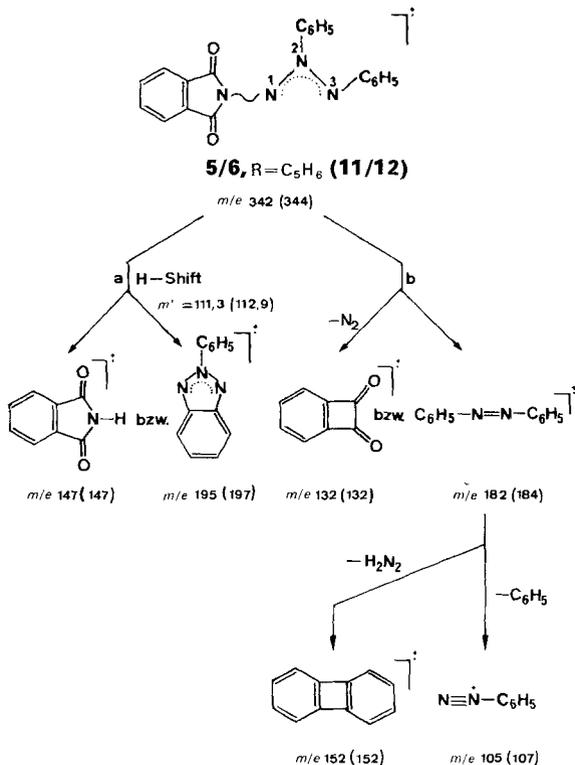
^{a)} Durch Hochauflösung im Falle von 5/6 (R = C₆H₅) bzw. 7 (R = C₆H₅) gesichert.

^{b)} Molekular-Ion.

Deutung ihrer Bildung geben wir in *Schema 4* zwei mögliche Zerfallswege an⁷⁾. Einerseits führt *Weg a* unter Abspaltung von C₆H₅N zu m/e 223 (C₁₄H₉NO₂, vermutlich N-Phenyl-phthalimid). Zweimaliger Verlust von CO ergibt daraus m/e 167 (C₁₂H₉N). Das primäre Abspaltstück C₆H₅N einer entsprechenden Fragmentierung unter anderer Ladungsverteilung lässt sich zu 80% (Hochauflösung) bei m/e 91 beobachten. Andererseits liefert ein *Weg b* unter Verlust von Hydroxyl m/e 297 (C₂₀H₁₃N₂O), wofür ein entsprechender metastabiler Pik bei 281,2 auftritt. Verlust von CO führt weiter zum Fragment m/e 269 (C₁₉H₁₃N₂) und schliesslich unter Abspaltung von C₆H₄N zu m/e 179 (C₁₃H₉N). Der Ursprung des Fragments m/e 152 (C₁₂H₈) ist unbekannt. Eine Abspaltung von H₂N₂ aus Azobenzol (MG 182), wie es für das Massenspektrum des Azimins 5/6 (R = C₆H₅) postuliert wurde, kommt hier nicht in Frage, da ein Pik bei m/e 182 fehlt.

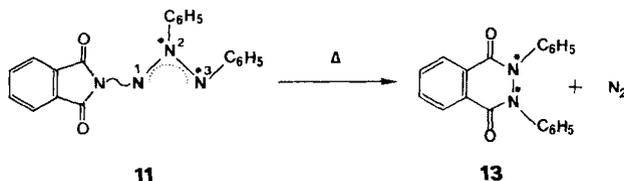
Die übrigen im Massenspektrum des Azimins 5/6 (R = C₆H₅) wie auch in demjenigen des N,N'-Diphenyl-hydrazins 7 (R = C₆H₅) auftretenden Pike (s. Tab. 2) entsprechen trivialen Fragmentierungen, wie man sie immer bei Derivaten des Phthalimids (vgl. z. B. [7]) bzw. phenylsubstituierten Verbindungen vorfindet.

6. Thermische Fragmentierung von 1-Phthalimido-aziminen. – Die präparative Thermolyse von *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (11) während 30 Std. bei 61° in Trichlormethan ergab 83% N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-di[¹⁵N]-hydrazin

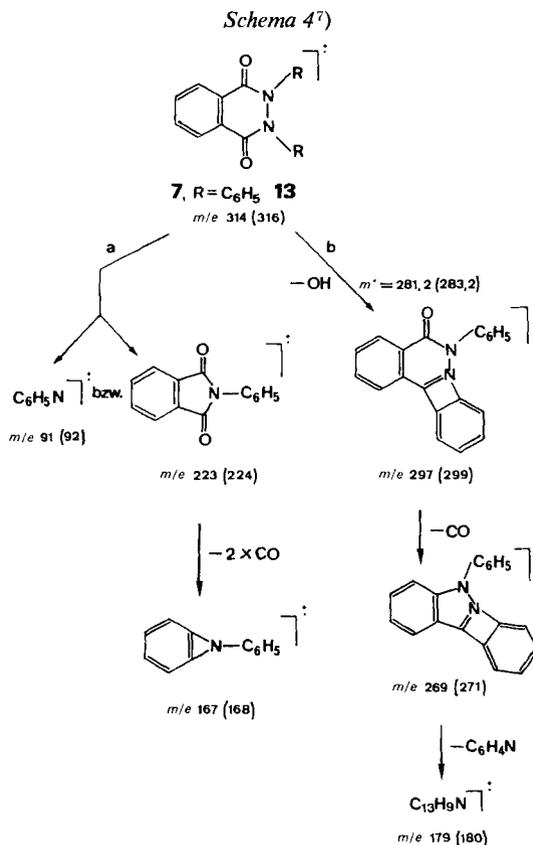
Schema 3^{?)}

(**13**) mit einer Isotopenreinheit von mindestens 98% (s. *Schema 5*). Da die Stereoisomerisierung **11/12** erheblich rascher als die Stickstoffabspaltung erfolgt [1], gelten die Ergebnisse dieser Thermolyse auch für das *trans*-Azimin **12**. Offenbar werden das Imid-Stickstoffatom und N(1) abgespalten. Wir nehmen an, dass dies generell bei der Thermolyse von 1-Phthalimido-aziminen (**5/6**) der Fall ist.

Schema 5

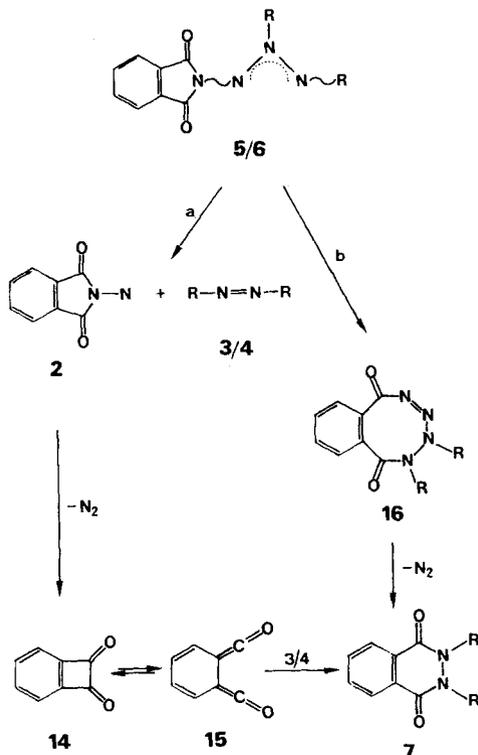


Für den Mechanismus dieser Reaktion können zwei Wege in Betracht gezogen werden (s. *Schema 6*): Bei *Weg a* dissoziiert sich zunächst das Azimin **5/6** in Phthalimido-nitren (**2**) und Azoverbindung (**3/4**). Eine analoge Dissoziation wurde im Fall von semicyclischen 1-Amino-aziminen beobachtet [8]. Thermische Abspaltung von N_2 aus dem Nitren **2** führt zum Benzocyclobutendion (**14**) (vgl. [7]), welches sich –



vielleicht über die isomere Bis-ketenform **15** – mit der Azoverbindung (**3/4**) zum Hydrazin **7** rekombiniert. Gegen einen solchen Reaktionsablauf spricht das Ergebnis eines Austauschversuches: Thermolyse von nicht-markiertem Diphenyl-azimin **5** ($R = C_6H_5$) in Gegenwart von *trans*-Di[¹⁵N]-azobenzol (**9**) ergab 76% unmarkiertes N,N'-Diphenyl-N,N'-phthaloyl-hydrazin (**7**, $R = C_6H_5$) und 80% zurückgewonnenes Di[¹⁵N]-azobenzol (**9**). Beide Produkte waren innerhalb der IR.- und massenspektrometrischen Erfassbarkeit N-isotopenrein. Dieses Ergebnis wäre nur dann mit dem *Weg a* (s. *Schema 6*) vereinbar, wenn die Azoverbindung (**3/4**) gezwungen wäre, im Verlauf der N₂-Abspaltung in unmittelbarer Nachbarschaft des Phthaloylsystems zu bleiben. Gegenüber einer solchen, sich durch keine experimentellen Befunde oder theoretischen Gründe aufdrängenden Hypothese halten wir es für wahrscheinlicher, dass die Atome des Azimins **5/6** während der Thermolyse bis auf die abzuspaltende Stickstoffmolekel kovalent miteinander verbunden bleiben. Dies impliziert einen *Weg b* (s. *Schema 6*), wonach intramolekularer nucleophiler Angriff von N(3) des Azimins **5/6** an einer der Carbonylgruppen des Phthalimido-Substituenten über ein cyclisches Tetrazen **16** und anschließende Abspaltung von N₂ zum Hydrazin **7** führt. Im Einklang mit dem *Weg b* steht der Befund [1], dass das *cis*-Dimethyl-azimin **5** ($R = CH_3$) rascher N₂ abspaltet als sein *trans*-Isomeres **6** ($R = CH_3$), da in der letzteren

Schema 6

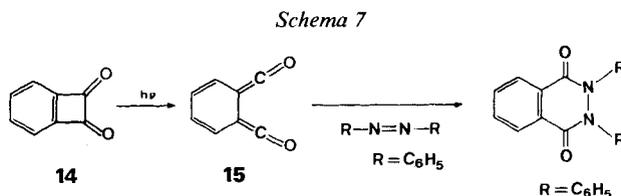


Molekel der intramolekulare nucleophile Angriff von N(3) unter der Annahme einer Beteiligung seines einsamen Elektronenpaares erschwert sein dürfte.

7. *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (7, R = C₆H₅) durch Photolyse von Benzocyclobutendion (14) in Gegenwart von *trans*-Azobenzol (4, R = C₆H₅). – Im Zusammenhang mit der in Abschnitt 6 diskutierten Hypothese einer Cycloaddition zwischen Benzocyclobutendion (14) und *trans*-Azobenzol (4, R = C₆H₅) war von Interesse, ob und unter welchen Bedingungen eine solche Reaktion überhaupt möglich ist. Wir stellten fest, dass sie thermisch, d.h. unter den Bedingungen der Thermolyse des Azimins 5/6 (R = C₆H₅), nicht abläuft. Ausgehend von äquimolaren Mengen des Dions 14 und der Azoverbindung 4 (R = C₆H₅) isolierten wir 90% 4 (R = C₆H₅) und 79% 14 zurück und fanden kein Hydrazin 7 (R = C₆H₅). Allerdings zeigte sich dieses Resultat erst, als das Reaktionsgefäss sorgfältig gegen Einwirkung des im Laboratorium vorhandenen Lichtes abgeschirmt wurde. Ohne diese Vorsichtsmaßnahme entstand in geringer Ausbeute (8%) das Hydrazin 7 (R = C₆H₅).

Wir ziehen in Betracht, dass Einwirkung des Tageslichtes sogar durch die Pyrexwände des Reaktionsgefässes hindurch ausreichend war, um die von *Staab et al.* [9] gefundene Photoisomerisierung des Dions 14 in das Bis-keten 15 zu induzieren, und dass das letztere dann durch *trans*-Azobenzol (4, R = C₆H₅) (eventuell auch *cis*-Azobenzol (3, R = C₆H₅)) in einer Cycloaddition zum Hydrazin 7 (R = C₆H₅) abge-

fangen wurde (vgl. *Schema 7*). Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass Photolysen in einer Quarzapparatur von **4** ($R = C_6H_5$) und **14** im Molverhältnis von 1:1 bzw. 2:1 Ausbeuten von 41% bzw. 72% an Hydrazin **7** ($R = C_6H_5$) lieferten.



Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge. – Prof. *W. von Philipsborn* bzw. Prof. *M. Hesse* danken wir für essentielle Beiträge zur Interpretation der Kernresonanzspektren bzw. der Massenspektren.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Es gelten die in [7] verwendeten Abkürzungen und Angaben mit folgenden Ergänzungen: Alle eindeutig erkennbaren Banden der *IR.-Spektren* sind von 3600 bis 1000 cm^{-1} aufgeführt. Die ^{13}C - (protonenrausch-entkoppelt) und ^{15}N -NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian XL-100-15 FT-Spektrometer* mit 620L-16K-on-line-Computer aufgenommen. Als Standard diente für die ^{13}C -NMR.-Spektren internes TMS ($\delta = 0$ ppm) und für die ^{15}N -NMR.-Spektren externes $^{15}NH_4^{15}NO_3$ mit Umrechnung auf CH_3NO_2 ($\delta = 0$ ppm). Die Darstellung dieser Spektren folgt den Konventionen für 1H -NMR.-Spektren [7].

2. trans- und cis-Di[^{15}N]-azobenzol (9 und 10). – 2.1. *Reduktion von ^{15}N -Nitrobenzol.* 1,00 g (8,12 mmol) ^{15}N -Nitrobenzol (*Stohler Isotope Chemicals*, 98,7% isotopenrein) nach [3] mit Zn in $CH_3OH/NaOH$ reduziert, Gemisch mit Äther ausgeschüttelt und Rückstand aus der Ätherphase durch PSC. (Hexan/Äther 9:1) aufgetrennt:

a) *trans-Di[^{15}N]-azobenzol (9)*, $R_f = 0,53$; 578 mg (76%), Smp. 68°. – UV. (C_2H_5OH): Max. 442 (490); Max. 317 (20600); Max. 229 (13300). – IR. (KBr): 3050*m*; 3020*m*; 2915*m*; 1581*m*; 1481*s*; 1450*s*; 1395*m*; 1340*w*; 1297*s*; 1210*m*; 1158*m*; 1148*m*; 1068*s*; 1018*s*. – MS.: 184/15 (*M*); 153/6 (*M* – HN_2); 152/8 (*M* – H_2N_2); 107/27 (*M* – C_6H_5); 77/100 (C_6H_5); 51/30 (C_4H_3); 28/14 (C_2H_4).
 $C_{12}H_{10}^{15}N_2$ (184,21) Ber. C 78,24 H 5,47 N 16,28% Gef. C 78,43 H 5,39 N 16,24%

b) *cis-Di[^{15}N]-azobenzol (10)*, $R_f = 0,23$; 10 mg (1%), Smp. 68°. – Eigenschaften gleich denen des in Experiment 2.3. beschriebenen **10**.

c) *Di[^{15}N]-hydrazobenzol (8)*, $R_f = 0,14$; 86 mg (13%), Smp. 131°, identifiziert durch DC.-Vergleich mit authentischem, nicht-markiertem Hydrazobenzol.

2.2. *Oxydation von Di[^{15}N]-hydrazobenzol (8).* Lösung von 86 mg (0,64 mmol) **8** in 8 ml Äther/ CH_2Cl_2 1:1 mit 0,58 g (3,62 mmol) Brom in 3,9 ml 8proz. NaOH versetzt, 15 Std. bei RT. gerührt, organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand durch PSC. (Hexan/Äther 9:1) isoliert:

a) *trans-Di[^{15}N]-azobenzol (9)*, $R_f = 0,53$; 67 mg (80%), Smp. 67,5°. – Eigenschaften gleich denen des in Experiment 2.1. beschriebenen **9**.

b) Zurückgewonnenes *Di[^{15}N]-hydrazobenzol (8)*, $R_f = 0,14$; 8 mg (11%), Smp. 131°.

2.3. *Photoisomerisierung von trans-Di[^{15}N]-azobenzol (9).* 600 mg (3,26 mmol) **9** in 90 ml Pentan nach [4] photoisomerisiert. Durch Säulenchromatographie an Alox (*Merck*, neutral) mit Pentan bei 0° zunächst 485 mg (81%) **9**, Smp. 68°, zurückgewonnen, dann mit CH_2Cl_2 109 mg (18%) *cis-Di[^{15}N]-azobenzol (10)*, Smp. 68°, eluiert. – UV. (C_2H_5OH): Max. 432 (1310); Max. 284 (5800);

Max. 244 (9760); Sch. 213 (6110). – IR. (KBr): 3070*m*; 3025*w*; 2995*w*; 1583*w*; 1577*m*; 1480*s*; 1450*m*; 1441*m*; 1296*m*; 1177*m*; 1158*m*; 1150*m*; 1067*m*; 1021*m*. – MS.: 184/58 (*M*); 152/6 (*M*–H₂N₂); 107/16 (*M*–C₆H₅); 77/100 (C₆H₅); 51/32 (C₄H₃); 50/12 (C₄H₂); 28/14 (C₂H₄).

C₁₂H₁₀¹⁵N₂ (184,21) Ber. C 78,24 H 5,47 N 16,28% Gef. C 78,39 H 5,46 N 16,50%

Photoisomerisierung insgesamt 4mal mit dem jeweils zurückgewonnenen **9** ausgeführt und insgesamt 386 mg (64%) **10** isoliert.

3. Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (1) in Gegenwart von cis-Di[¹⁵N]-azobenzol (10). – Oxydation von 312 mg (1,92 mmol) **1** in 10 ml CH₂Cl₂ in Gegenwart von 1,33 g (9,62 mmol) K₂CO₃ und 350 mg (1,92 mmol) **10** mit 1,009 g (1,92 mmol) 85proz. Bleitetraacetat in 10 ml CH₂Cl₂ bei –20°. Durch PSC. (CH₂Cl₂) nach [1]:

a) 34 mg (9%) *trans*-Di[¹⁵N]-azobenzol (**9**), R_f=0,80; Smp. 68°. – Eigenschaften gleich denen des in Experiment 2.1 beschriebenen **9**.

b) 19 mg (2%) *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (**12**), R_f=0,40; gelbe Nadeln, Smp. 131° (Zers. unter Gasentwicklung). – IR.-Spektrum gleich dem des in Experiment 4. beschriebenen **12**.

c) 548 mg (83%) *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (**11**), R_f=0,20; orange-rote Nadeln, Smp. 127° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): Max. 340 (6410); Max. 216 (37200). – IR. (KBr): 3060*w*; 2920*w*; 1780*m* und 1728*s* (Imid–CO); 1610*w*; 1590*m*; 1578*w*; 1486*s*; 1468*m*; 1458*m*; 1450*w*; 1372*s*; 1368*s*; 1347*s*; 1320*s*; 1310*m*; 1287*m*; 1250*w*; 1227*m*; 1188*m*; 1172*w*; 1160*m*; 1122*m*; 1100*w*; 1082*m*; 1070*m*; 1020*m*. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,0–6,6/*m* (Phthal-H und Phenyl-H). – ¹⁵N-NMR. (10,1 MHz, CDCl₃): –59,6/*d* × *t* (*J* = 15,0 und 1,3) (N(3)); –63,7/*br. d* (*J* = 15,0) (N(2)). – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 146,9/*d* (*J* = 2,0) (C(3′)); 141,6/*d* × *d* (*J* = 12,3 und 2,0) (C(2′)). – MS.: 344/3 (*M*); 316/13; 299/3; 271/8; 224/6; 197/12; 184/11; 180/7; 168/4; 152/5; 147/10; 132/9; 107/8; 104/100; 92/15; 77/83; 76/53; 51/28; 50/23; 28/12; zur Interpretation siehe Abschnitt 5. im Textteil.

C₂₀H₁₄N₂¹⁵N₂O₂ (344,36) Ber. C 69,75 H 4,11 N 16,85% Gef. C 69,88 H 4,31 N 16,84%

4. Isomerisierung von cis-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (11) in das trans-Isomere 12. – 394 mg (1,145 mmol) **11** 60 Min. in 40 ml CHCl₃ unter Rückfluss erhitzt. Isolierung nach [1] ergab:

a) 222 mg (56%) zurückgewonnenes **11** als orange-rote Nadeln, Smp. 127° (Zers. unter Gasentwicklung);

b) 109 mg (28%) *trans*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (**12**) als gelbe Nadeln, Smp. 127,5° (Zers. unter Gasentwicklung). – UV. (C₂H₅OH): Max. 334 (14990); Max. 222 (29680). – IR. (KBr): 3060*w*; 2920*w*; 1785*m* und 1730*s* (Imid–CO); 1590*w*; 1482*m*; 1470*m*; 1455*m*; 1390*m*; 1370*m*; 1345*m*; 1310*m*; 1290*m*; 1235*m*; 1193*m*; 1172*w*; 1117*m*; 1104*m*; 1082*m*; 1074*m*; 1020*w*. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,35–7,25/*m* (Phthal-H und Phenyl-H). – ¹⁵N-NMR. (10,1 MHz, CDCl₃): –60,5/*d* × *t* (*J* = 13,4 und 1,6) (N(3)); –64,7/*d* × *t* (*J* = 13,4 und 2,0) (N(2)). – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 145,2/*d* × *d* (*J* = 3,0 und 1,5) (C(3′)); 145,1/*d* × *d* (*J* = 13,6 und 6,9) (C(2′)). – MS.: Bis auf geringe Intensitätsunterschiede in allen Piken gleich dem Spektrum des in Experiment 3. beschriebenen *cis*-Isomeren **11**.

C₂₀H₁₄N₂¹⁵N₂O₂ (344,36) Ber. C 69,75 H 4,11 N 16,85% Gef. C 69,88 H 4,09 N 17,18%

5. Thermolyse von cis-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-2,3-di[¹⁵N]-azimin (11). – Lösung von 100 mg (0,29 mmol) **11** in 10 ml CHCl₃ 30 Std. unter Rückfluss erhitzt und dann durch PSC. in CH₂Cl₂ und Kristallisation aus C₂H₅OH 76 mg (83%) *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-di[¹⁵N]-hydrazin (**13**), Smp. 174°, isoliert. – IR. (KBr): 3060*w*; 1685*s*; 1645*s*; 1638*s*; 1608*m*; 1593*m*; 1583*m*; 1490*m*; 1467*m*; 1453*m*; 1370*m*; 1330*s*; 1325*m*; 1268*m*; 1215*m*; 1127*m*; 1060*m*; 1025*m*. – ¹H-NMR. gleich dem des unmarkierten Isotopisomeren **7** (R = C₆H₅) [1]. – MS.: 316/100 (*M*); 299/33; 271/34; 224/40; 180/53; 168/21; 152/14; 104/66; 92/33; 77/43; 76/46; 51/23; 50/21; 28/14; zur Interpretation siehe Abschnitt 5. im Textteil.

C₂₀H₁₄¹⁵N₂O₂ (316,33) Ber. C 75,94 H 4,46 N 9,48% Gef. C 75,64 H 4,67 N 9,77%

6. Thermolyse von *cis*-2,3-Diphenyl-1-phthalimido-azimin (**5**, R = C₆H₅) in Gegenwart von *trans*-Di[¹⁵N]-azobenzol (**9**). – Lösung von 100 mg (0,29 mmol) **5** (R = C₆H₅) [1] und 53 mg (0,29 mmol) **9** in 20 ml CHCl₃ 30 Std. unter Rückfluss erhitzt und dann durch PSC. in CH₂Cl₂ aufgetrennt:

a) Zurückgewonnenes *trans*-Di[¹⁵N]-azobenzol (**9**), Rf=0,80; 42 mg (80%), Smp. 68°. – IR. und MS. gleich denen des in Experiment 2.1. beschriebenen **9**; insbesondere im MS. kein Pik bei *m/e*=182 und 105.

b) *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**7**, R = C₆H₅), Rf=0,06; 66 mg (76%), Smp. 167° (nach [10]: 174°). – IR. und MS. gleich denen eines authentischen, nach [10] bereiteten Präparates von **7** (R = C₆H₅); insbesondere im MS. kein Pik bei *m/e*=316, 299, 271 und 224.

7. Versuche zur Reaktion von Benzoyclobutendion (**14**) mit *trans*-Azobenzol (**4**, R = C₆H₅). – 7.1. Thermolyse ohne Lichtausschluss. Lösung von 38,3 mg (0,29 mmol) **14**, bereitet nach [11], und 52,8 mg (0,29 mmol) **4** (R = C₆H₅) in 10 ml CHCl₃ bei normaler Raumbeleuchtung 30 Std. unter Rückfluss erhitzt. Aus dem Rückstand nach Eindampfen durch PSC. (CH₂Cl₂) isoliert: a) 37 mg (70%) zurückgewonnenes **4** (R = C₆H₅), Smp. 68°; b) 26 mg (68%) zurückgewonnenes **14**, Smp. 127°; und c) aus einer Zone bei Rf=0,15; 8 mg (8%) *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**7**, R = C₆H₅); IR. (KBr) identisch mit dem einer authentischen Probe, bereitet nach [10].

7.2. Thermolyse unter Lichtausschluss. Mit gleichem Ansatz und unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Experiment 7.1., jedoch unter Lichtausschluss, isoliert: a) 48 mg (90%) zurückgewonnenes **4** (R = C₆H₅), Smp. 68°, und b) 30 mg (79%) zurückgewonnens **14**, Smp. 127°. Keine Zone bei Rf=0,15.

7.3. Photolyse. Lösung von 113 mg (0,86 mmol) **14** und 157 mg (0,86 mmol) **4** (R = C₆H₅) in 200 ml CHCl₃ 5 Std. unter N₂ in einem Quarzgefäß mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau Q 81) bestrahlt. Aus dem Rückstand nach Eindampfen durch PSC. (CH₂Cl₂) isoliert: a) 62 mg (39%) zurückgewonnenes **4** (R = C₆H₅), Smp. 65°, und b) 111 mg (41%) *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-phthaloyl-hydrazin (**7**, R = C₆H₅), Smp. 176° (nach [10]: 174°). – Nach 9stdg. Photolyse von **14** und **4** (R = C₆H₅) im molaren Verhältnis 1:2 in CH₂Cl₂/Cyclohexan 1:1 72% **7** (R = C₆H₅) isoliert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, *Helv.* 60, 816 (1977).
- [2] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Chimia* 31, 65 (1977).
- [3] H. E. Bigelow & D. B. Robinson, *Org. Synthesis*, Coll. Vol. 3, 103 (1955).
- [4] A. Schönberg, «Präparative organische Photochemie», S. 19, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- [5] W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding & W. von Philipsborn, *Org. magn. Resonance* 9, im Druck.
- [6] R. Kübler, W. Lüttke & S. Weckerlin, *Z. Electrochem.* 64, 650 (1960).
- [7] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 980 (1975).
- [8] K.-H. Koch & E. Fahr, *Angew. Chem.* 82, 636 (1970).
- [9] H. A. Staab & J. Ipaktschi, *Tetrahedron Letters* 1966, 583.
- [10] H. Kaufmann, *Angew. Chem.* 40, 69 (1927).
- [11] D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist & C. W. Rees, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 1317.