

## 5. Azimine IV. Kinetik und Mechanismus der thermischen Stereoisomerisierung von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen<sup>1)</sup>

von Lienhard Hoesch<sup>2)</sup>

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

(17.IX.80)

---

### Azimes IV. Kinetics and Mechanism of the Thermal Stereoisomerization of 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimes<sup>1)</sup>

#### Summary

Mixtures of (1*E*,2*Z*)- and (1*Z*,2*E*)-2-phenyl-1-phthalimido-3-*p*-tolyl-azimine (**3a** and **3b**, resp.) and (1*E*,2*Z*)- and (1*Z*,2*E*)-3-phenyl-1-phthalimido-2-*p*-tolyl-azimine (**4a** and **4b**, resp.) were obtained by the addition of oxidatively generated phthalimido-nitrene (**6**) to (*E*)- and (*Z*)-4-methyl-azobenzene (**7a** and **7b**, resp.). Whereas complete separation of the 4 isomers **3a**, **3b**, **4a** and **4b** was not possible, partial separation by chromatography and crystallization led to 5 differently composed mixtures of azimine isomers. The spectroscopic properties of these mixtures (UV., <sup>1</sup>H-NMR.) were used to determine the ratios of isomers in the mixtures, and served as a tool for the assignment of constitution and configuration to those isomers which were dominant in each of these mixtures, respectively.

Investigation of the isomerization of the azimes **3a**, **3b**, **4a** and **4b** within the 5 mixtures at various concentrations by <sup>1</sup>H-NMR.-spectroscopy at room temperature revealed that only stereoisomers are interconverted (**3a** ⇌ **3b**; **4a** ⇌ **4b**) and that the (1*E*,2*Z*) ⇌ (1*Z*,2*E*) stereoisomerization is a unimolecular reaction. These observations exclude an isomerization mechanism *via* an intermediate 1-phthalimido-triaziridine (**2**) or *via* dimerization of 1-phthalimido-azimes (**1**), respectively. The 3-*p*-tolyl substituted stereoisomers **3a** and **3b** isomerized slightly slower than the 3-phenyl substituted ones **4a** and **4b**, an effect which is consistent with the assumption that the rate determining step of the interconversion of (1*E*,2*Z*)- and (1*Z*,2*E*)-1-phthalimido-azimes (**1a** ⇌ **1b**) is the stereoisomerization of the stereogenic center at N(2),N(3), either by inversion of N(3) or by rotation around the N(2),N(3) bond. The total isomerization process is assumed to occur *via* the thermodynamically less stable (1*Z*,2*Z*)- and (1*E*,2*E*)-isomers **1c** and **1d**, respectively, as intermediates in undetectably low concentrations which stay in rapidly established equilibria with the observed, thermodynamically more stable (1*E*,2*Z*)- and (1*Z*,2*E*)-isomers **1a** and **1b**, respectively.

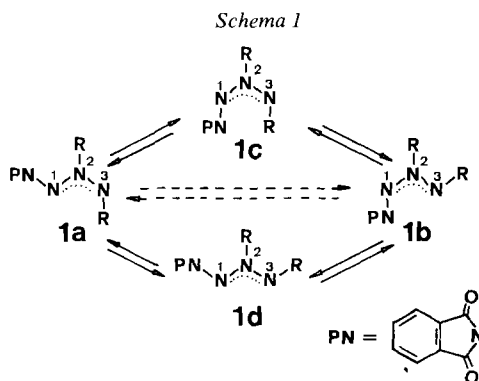
<sup>1)</sup> Azimine III: s. [1].

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich, Zollikerstrasse 107, 8008 Zürich.

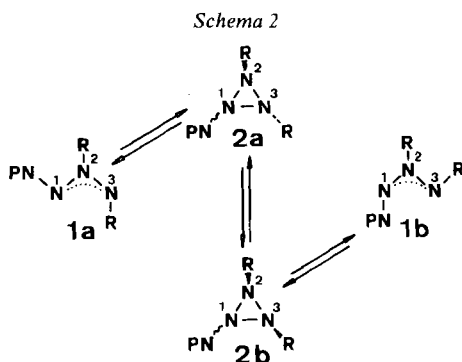
At higher temperatures, the azimines **3** and **4** are transformed into *N*-phenyl-*N*',*N*'-phthaloyl-*N*'-*p*-tolyl-hydrazine (**8**) with loss of nitrogen.

**1. Einleitung.** - 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (**1**, R = Aryl) wandeln sich in Lösung thermisch leicht vom (1*E*,2*Z*)- in das (1*Z*,2*E*)-Stereoisomere und umgekehrt um (**1a** ⇌ **1b**)<sup>3)</sup> [2]. Für diese Isomerisierung wurden zwei mögliche Wege in Betracht gezogen [2]: a) Stereoisomerisierung durch planare Inversion von N(1) und N(3) bzw. durch Rotation um die N(1),N(2)- und um die N(2),N(3)-Bindung bzw. durch Kombination von Inversion und Rotation an beiden betroffenen stereogenen Zentren (N(1),N(2) und N(2),N(3)). Dabei könnte die Isomerisierung (**1a** ⇌ **1b**) eine direkte Stereoisomerisierung mit gekoppelter Konfigurationsänderung beider stereogener Zentren sein (gestrichelte Pfeile im *Schema 1*) oder aber - was wahrscheinlicher ist - ein stufenweiser Prozess über das (1*Z*,2*Z*)- bzw. über das (1*E*,2*E*)-Stereoisomere (**1c** bzw. **1d**) (ausgezogene Pfeile im *Schema 1*), wobei die Stereoisomerisierung an N(2),N(3) wegen deren grösseren Doppelbindungsgrades [1] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung **1a** ⇌ **1b** sein dürfte, dem Stereoisomerisierung an N(1),N(2) als sich rasch einstellende und ganz überwiegend nach **1a** bzw. **1b** verschobene Gleichgewichtsreaktion (**1a** ⇌ **1c** bzw. **1b** ⇌ **1d**) vorgelagert ist. b) Konstitutionelle Automerisierung über ein intermediäres Triaziridin **2** (intramolekulare Variante) (s. *Schema 2*) bzw. über ein Dimeres von **1**, das in mehreren Konstitutionen denkbar wäre (intermolekulare Variante), unter Stereoisomerisierung durch pyramidale Inversion eines der Arylgruppen tragenden N-Atome, d. h. in **2** N(2) oder N(3).

Experimentell können diese beiden Wege unterschieden werden, wenn ungleiche Arylgruppen an N(2) und N(3) in **1** vorhanden sind; denn dann dürften 4 Isomere, nämlich zwei Stereoisomerenpaare unterschiedlicher Konstitution, z. B.



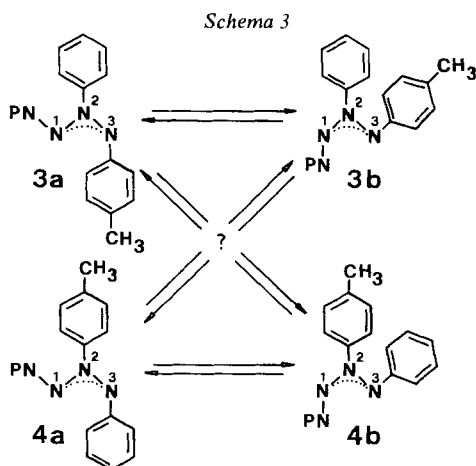
<sup>3)</sup> Die Konfiguration von **1a** bzw. **1b** (R = Aryl) an der N(2),N(3)-Bindung folgt aus UV.- [2] und <sup>15</sup>N-NMR.- sowie <sup>13</sup>C-NMR.-Befunden [3]. Für diejenige an N(1),N(2) ist anzunehmen, dass aus den gleichen Gründen wie bei den Stereoisomeren des 2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimins (**1**, R = CH<sub>3</sub>) [1] die Konfiguration beider stereogener Zentren (N(1),N(2) und N(2),N(3)) so voneinander abhängt, dass die (2*Z*)-Isomeren **1a** die (1*E*)-Konfiguration und die (2*E*)-Isomeren **1b** die (1*Z*)-Konfiguration besitzen.



3 und 4, vorliegen (s. *Schema 3*). Eine Umwandlung aller 4 Isomeren ineinander während der (1*E*,2*Z*)/(1*Z*,2*E*)-Isomerisierung wäre mit einem Mechanismus über ein intermediäres Triaziridin 2 vereinbar, sofern zugleich sichergestellt ist, dass es sich bei dieser Isomerisierung um einen intramolekularen Prozess handelt.

Aufgrund von orientierenden Experimenten [4] hatte es so ausgesehen, als ob bei der thermischen Isomerisierung von 2-Phenyl-3-*p*-tolyl- bzw. 3-Phenyl-2-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3 bzw. 4) neben deren Stereoisomerisierung (3*a* ⇌ 3*b* bzw. 4*a* ⇌ 4*b*) auch Konstitutionsisomerisierung (3 ⇌ 4) stattfindet<sup>4)</sup><sup>5)</sup>.

Da bei den entsprechend substituierten (mit den 1-Phthalimido-aziminen 3 bzw. 4 vergleichbaren [2] [3]) Azoxyverbindungen inzwischen sichergestellt werden konnte, dass dort keine Konstitutionsisomerisierung während der thermischen



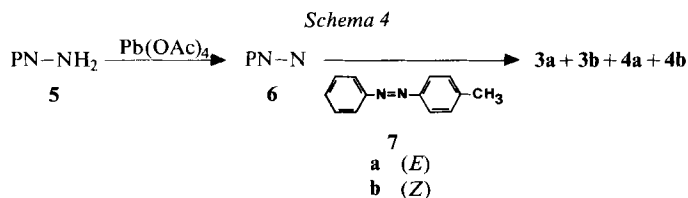
<sup>4)</sup> Die auf einer Diplomarbeit [4] beruhende Erwähnung einer Konstitutionsisomerisierung 3 ⇌ 4 in [5] wird durch die vorliegende Arbeit richtiggestellt.

<sup>5)</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden in den Gemischen der isomeren Azimine 3 und 4 immer nur höchstens 4 Isomere beobachtet, die als Gemische von 3*a*, 3*b*, 4*a*, 4*b* plausibel interpretierbar sind. Zusätzliche, bezüglich N(1), N(2) stereoisomere Verbindungen treten also hier ebensowenig auf wie bei den Aziminen 1 mit gleichen Substituenten an N(2) und N(3) (vgl. <sup>3)</sup>).

Stereoisomerisierung stattfindet [6], schien es wichtig, die Verhältnisse bei Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (**3** bzw. **4**) zu überprüfen und anhand kinetischer Untersuchungen den postulierten [2] intramolekularen Charakter der Isomerisierungsreaktionen von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**, R = Aryl) experimentell zu sichern. Diese Arbeit widerlegt die in [4] behauptete thermische Gleichgewichtseinstellung zwischen allen 4 Isomeren von **3** und **4** und bringt kinetische Evidenzen für die Monomolekularität der (1*E*, 2*Z*)/(1*Z*, 2*E*)-Isomerisierung von **3** und **4**.

**2. Synthese und Konstitutions- bzw. Konfigurationszuordnung von Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (**3** bzw. **4**).** – 2.1. *Synthesen.* Addition des aus *N*-Aminophthalimid (**5**) oxydativ erzeugten Phthalimido-nitrens (**6**) an (*E*)- und (*Z*)-4-Methylazobenzol (**7a** bzw. **7b**) unter den in [2] angegebenen Bedingungen führte nach Abtrennung der nicht verbrauchten Azoverbindungen **7** und der Nebenprodukte (insbesondere Phthalimid [2] [7]) und teilweiser Produktaufreinigung durch Chromatographie bei Temperaturen < 10° jeweils zu Gemischen von 4 isomeren Aziminen, die sich in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Rohfraktionen in Deuteriochloroform durch 4 Methylsingulette der Tolygruppen bei δ = 2,41 (Isomer I), 2,27 (Isomer II), 2,32 (Isomer III) und 2,18 ppm (Isomer IV) zu erkennen gaben. Aus den relativen Intensitäten dieser Signale wurden die Anteile der 4 Isomeren ermittelt (s. *Tab. 1*; zur Zuordnung s. unten).

Da weitere chromatographische Trennversuche nicht zu isomerenreineren Produkten führten, wurden die in *Tabelle 1* aufgeführten 3 Azimin-Rohfraktionen kristallisiert, der Inhalt der Mutterlaugen anschliessend erneut chromatographiert und die dabei erhaltenen 2 Azimin-Fractionen ebenfalls kristallisiert. Diese ins-



*Tabelle 1. Ausbeuten der vier isomeren Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimine 3a, 3b, 4a und 4b<sup>a)</sup>*

Konfiguration der Azoverbindung <b>7</b>	Fraktion <sup>b)</sup>	% -Anteil in den Azimin-Fractionen (Ausbeute in mol-% bezogen auf die eingesetzte Azoverbindung <b>7</b> )				Ausbeute an (1 <i>E</i> , 2 <i>Z</i> )- bzw. (1 <i>Z</i> , 2 <i>E</i> )-aziminen		Durch Kristallisation erhaltene Azimin-isomeren-gemische (Ausbeute)
		I (= <b>4a</b> )	II (= <b>3a</b> )	III (= <b>3b</b> )	IV (= <b>4b</b> )	I + II	III + IV	
<i>E</i> ↗	0,4-0,5	49 (4,9)	25 (2,5)	8 (0,8)	18 (1,8)	12,6%	18,0%	<b>A</b> (3,5%) <b>B</b> (10,7%)
	0,2-0,4	13 (2,7)	13 (2,7)	31 (6,5)	43 (9,0)			
<i>Z</i> ↘ c)	17 (16,1)	10 (9,5)	39 (37,1)	34 (32,3)	25,6%	69,4%	<b>C</b> (58%)	

a) Bzgl. der Zuordnungsproblematik der Isomeren I-IV zu den Strukturen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** s. Text.

b) Die Fraktionen sind durch Angabe ihrer Rf-Werte in der präparativen Schichtchromatographie bezeichnet.

c) Azimin-Gesamtfraction aus Säulenchromatographie.

Tabelle 2. Zusammensetzung und Eigenschaften der kristallinen Azimin-Isomerengemische A-E

Ge- misch	Smp. <sup>a)</sup>	UV. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	<sup>1</sup> H-NMR.-Spektren (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> )				
			Aromat. H	Methylsingulette der Isomeren I-IV, deren Zuordnung <sup>b)</sup> und proz. Anteile <sup>c)</sup>			
				$\delta = 2,41$ (I = 4a)	$\delta = 2,27$ (II = 3a)	$\delta = 2,32$ (III = 3b)	$\delta = 2,18$ (IV = 4b)
<b>A</b>	118-120°	Max. 341/15550 Sch. 313/12130 Max. 218/37200	8,14/d, J = 9, 2 H 8,0-6,5/m, 11 H	85	6	4	5
<b>B</b>	102-108°	Max. 345/ 8750 Sch. 313/ 7220 Max. 217/37600	8,3-6,5/m, 13 H	26	5	29	40
<b>C</b>	106-109°	Max. 348/ 6540 Max. 217/38000	8,0-6,6/m, 13 H	-	-	57	43
<b>D</b>	111-117°	Max. 343/15640 Sch. 313/12250 Max. 218/37300	8,3-8,0/d × m, J = 9, 2 H 8,0-6,8/m, 11 H	53	39	5	3
<b>E</b>	105-110°	Max. 348/ 6820 Max. 219/37600	8,0-6,5/m, 13 H	3	3	53	41

<sup>a)</sup> Alle Proben zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung.

<sup>b)</sup> Bzgl. der Zuordnungsproblematik der Isomeren I-IV zu den Strukturen **3a**, **3b**, **4a** und **4b** siehe Text.

<sup>c)</sup> Die Summe der Integrationswerte der 4 CH<sub>3</sub>-Signale ergab jeweils 3 H.

gesamt 5 kristallinen Azimin-Isomerengemische A-E (s. Tab. 2) wurden jeweils vor der Messung ihrer Spektraldaten bzw. vor den Isomerisierungsversuchen (s. Kap. 3) fein zerrieben, um ihre Homogenität zu gewährleisten.

Dass es sich bei allen 5 Gemischen A-E um solche von Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (**3** und **4**) handelte, folgte aus den Elementaranalysen und aus ihren Spektraldaten (UV., IR., <sup>1</sup>H-NMR.; s. exper. Teil und Tab. 2) im Vergleich zu denen von 2,3-Diphenyl- bzw. 2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (**1**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [2].

**2.2. Konfigurationszuordnungen.** Der erwähnte Vergleich diente auch dazu, den Isomeren I-IV mit gewissen Vorbehalten definierte Strukturen zuzuordnen. Die Zuordnung der Konfiguration ist dabei einfacher und sicherer als die der Konstitution<sup>6)</sup> und stützt sich einerseits auf die UV.-Spektren (s. Tab. 2), welche bei **A** und **D** den für (1*E*, 2*Z*)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (**1a**, R = Aryl) typischen Habitus zeigen (Max.  $\approx$  342 nm ( $\epsilon \approx$  15000); Sch.  $\approx$  313 nm ( $\epsilon \approx$  12000) und bei **C** und **E** für die (1*Z*, 2*E*)-Isomeren **1b** (R = Aryl) typisch sind (Max.  $\approx$  348 nm ( $\epsilon \approx$  6500) (vgl. Tab. 1 in [2]), während **B** nach seinem UV.-Spektrum ein Isomerengemisch mit ähnlich grossen Anteilen von (1*E*, 2*Z*)- und (1*Z*, 2*E*)-Stereoisomeren zu sein scheint; andererseits ist ein grösserer Rf-Wert im Dünnschichtchromatogramm (DC.) für (1*E*, 2*Z*)-1-Phthalimido-azimine (**1a**) als für deren (1*Z*, 2*E*)-Isomeren **1b** charakteristisch [2]. In der Tat zeigen **A** und **D** im analytischen DC. einen Hauptfleck bei Rf = 0,55 und einen schwachen Fleck bei Rf = 0,41, während **C** und **E** ihren Hauptfleck bei Rf = 0,41 haben (**C** nur dieser Fleck; bei **E** noch ein schwacher Fleck bei Rf = 0,55). **B** zeigt ähnlich intensive Flecken bei Rf = 0,55 und 0,41. Weiterhin ist bekannt [2], dass die Addition des Phthalimido-nitrens (**6**) an aromatische (*E*)- und (*Z*)-Azoverbindungen unter partieller Erhaltung der relativen Konfiguration dieser Substrate abläuft, und zwar besonders ausgeprägt bei Addition an die (*Z*)-konfigurierten Verbindungen. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum des Rohprodukts der Addition des Nitrens **6** an das (*Z*)-konfigurierte **7b** sind zwei Methylsingulette dominant (s. Tab. 1), nämlich jene von Isomer III und IV bei  $\delta = 2,32$  und 2,18 ppm. Diese beiden Signale sind nach der Kristallisation die einzigen Methylsingulette im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum des

<sup>6)</sup> Vgl. die analoge Situation bei unsymmetrisch substituierten, aromatischen Azoxyverbindungen [6].

Azimin-Isomerengemisches C, also den (1Z,2E)-Isomeren **3b** und **4b** zuzuordnen, während die vordere Fraktion des Rohproduktes aus der Addition von **6** an das (E)-konfigurierte **7a** die intensivsten Methylsingulette bei  $\delta = 2,41$  und  $2,27$  ppm (Isomeren I und II) aufweist, von denen dasjenige bei  $\delta = 2,41$  ppm im Gemisch **A** mit 85% dominant ist, womit den Isomeren I und II die (1E,2Z)-Konfiguration zukommen sollte, d.h. Struktur **3a/4a**.

Aus allen drei Argumenten folgt, dass die Azimin-Isomerengemische mit relativ hohem Anteil an Isomer I und II, d.h. **A** und **D**, überwiegend die (1E,2Z)-konfigurierten Azimine **3a** und **4a** und dass C und E, die hauptsächlich aus den Isomeren III und IV bestehen, im wesentlichen die (1Z,2E)-Azimine **3b** und **4b** enthalten. In Übereinstimmung mit den UV.- und DC.-Befunden (s. oben) bestünde demnach das Azimin-Isomerengemisch **B** gemäss seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tab. 2) zu 31% aus den (1E,2Z)- und zu 69% aus den (1Z,2E)-Isomeren von **3** und **4**.

2.3. *Konstitutionszuordnungen.* Die Zuordnung der Konstitutionen **3** und **4** zu den Isomeren I-IV kann sich nur auf eine  $^1\text{H-NMR}$ -Beobachtung stützen, deren Interpretation die Gültigkeit der in Fussnote 3 getroffenen Annahme über die Beziehung zwischen der N(1), N(2)- und der N(2), N(3)-Konfiguration voraussetzt (vgl. [1]). In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Azimin-Isomerengemische **A** und **D** (überwiegend (1E,2Z)-konfigurierte Isomeren enthaltend) erkennt man bei  $\delta = 8,14$  ppm ein Zweiprotonen-Dublett ( $J = 9$  Hz), das bei **A** einem wenig intensiven Multiplett überlagert ist und das bei **D** durch zusätzliche Kopplungen als dublettoides Multiplett erscheint. **A** enthält zu 85% das (1E,2Z)-Isomere I, dem wir die Konstitution **4a** zuordnen, da die *cis*-vicinale Lage von *p*-Tolyl- und Phthalimidogruppe zu einer Entschirmung der *ortho*-Protonen am aromatischen Ring an N(2) führen könnte<sup>7)</sup>. Damit wäre das erwähnte Dublett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **A** den *ortho*-Protonen des *p*-Tolylrestes in **4a**  $\cong$  I zuzuordnen. Das entsprechende Tieffeldsignal im Spektrum von **D** wäre als Überlagerung eines Dubletts ( $J = 9$  Hz) der *ortho*-Protonen am *p*-Tolylrest von **4a** (zu 53% in **D**) und eines doppelten Dubletts ( $J_{ortho} = ca. 9$  Hz,  $J_{meta} = 2-3$  Hz) der *ortho*-Protonen am Phenylrest in **3a** (zu 39% in **D**) zu interpretieren. Im Einklang mit einer solchen Deutung findet sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (1E,2Z)-2,3-Diphenyl- und von (1E,2Z)-2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimin (**1a**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (vgl. [2]) jeweils ein doppeltes Zweiprotonen-Dublett bei 8,10 ppm ( $J = 8$  und 1,5 Hz) bzw. ein Zweiprotonen-Dublett bei 8,15 ppm ( $J = 9$  Hz)<sup>8)</sup>, die als Signale der *ortho*-Protonen des jeweils an N(2) sitzenden aromatischen Ringes zu interpretieren wären.

Für die Konstitutionszuordnung der (1Z,2E)-Isomeren III und IV liefern die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Anhaltspunkte. Es sei nur bemerkt, dass die Gemische **C** und **E** keine Absorptionen aromatischer Protonen bei  $\delta > 8,0$  ppm zeigen, wie es auch bei anderen (1Z,2E)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1b**, R = Aryl) der Fall ist (vgl. [2]), da bei deren (1Z)-Konfiguration kein Entschirmungseffekt der Phthalimidogruppe auf den Arylrest an N(2) wirksam werden kann. Obwohl unsere Schlussfolgerungen im Kapitel 3 bezüglich des nicht über ein intermediäres Triaziridin **2** verlaufenden Isomerisierungsmechanismus von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**, R = Aryl) unabhängig von den Konstitutionszuordnungen für I-IV sind, ordnen wir vorläufig einmal dem Isomeren III die Struktur **3b** und dem Isomeren IV die Struktur **4b** zu, um die folgende Diskussion zu vereinfachen<sup>9)</sup>.

**3. Thermische Isomerisierungen der Azimin-Isomerengemische A bis E.** - Die Isomerisierung der Azimine **3** bzw. **4** wurde anhand der Veränderungen der relativen Anteile der Methylsingulette in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Azimin-Isomerengemische **A-E** bei  $25 \pm 0,2^\circ$  in Deuteriochloroform bis zum Erreichen des Gleichgewichts untersucht. Während der Messperiode von 20 bis 30 Std. traten keine neuen Signale ausser den bekannten der Isomeren I-IV in den Spektren auf. Das Produkt der thermischen Fragmentierung der Azimine **3** und **4**, nämlich *N*-Phenyl-*N*,*N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolylhydrazin (**8**) (s. Kap. 4), hat sein Methyl-

7) Vgl. die Befunde bei 1-Phthalimido-aziridinen, bei denen an die C-Atome des Dreirings gebundene H-Atome in *cis*-Lage zur Phthalimidogruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tieferem Feld absorbieren als solche in *trans*-Lage [8].

8) Dieser Befund war in unserer früheren Arbeit [2] nicht erwähnt worden. Er ist erst durch Kenntnis der aus [1] folgenden (1E)-Konfiguration der erwähnten 2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine (**1a**, R = Aryl) interpretierbar geworden.

9) Im Kapitel 3 finden sich kinetische Argumente zur Stützung dieser Konstitutionszuordnungen.

singulett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 2,23$  ppm und wäre neben den Signalen der Azimin-Isomeren I-IV erkennbar gewesen. Es bildet sich offensichtlich noch nicht unter den thermisch milden Bedingungen der Isomerisierungsreaktionen.

Es zeigte sich, dass die Abnahme des Signals von I ( $\delta = 2,41$  ppm) mit einer entsprechenden Zunahme desjenigen von IV ( $\delta = 2,18$  ppm) bzw. umgekehrt verknüpft ist und ein analoger Zusammenhang, einem etwas langsameren Prozess entsprechend, zwischen den Signalen von II ( $\delta = 2,27$  ppm) und III ( $\delta = 2,32$  ppm) besteht. Die Summe der Anteile von I+IV bzw. diejenige der Anteile von II+III blieb jeweils vom Anfang bis zum Erreichen des Gleichgewichtes konstant (s. Spalte 6 in *Tab. 3*), d. h. I isomerisierte sich zu IV und umgekehrt bzw. II isomerisierte sich zu III und umgekehrt.

Damit wird ein intermediäres Triaziridin **2**, über das eine Gleichgewichtseinstellung zwischen allen 4 Isomeren (I, II, III und IV = **4a**, **3a**, **3b** und **4b**) zu erwarten wäre, als Zwischenprodukt der Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (**1**) ausgeschlossen. Denn es ist nicht einzusehen, warum ein z. B. aus **3a** bzw. **4a** gebildetes Triaziridin **2a** (mit ungleichen, aber recht ähnlichen Arylgruppen als Substituenten R) nach seiner Stereoisomerisierung zu **2b** sich nur zum Azimin **4b**, nicht aber zu **3b** (bzw. nur zu **3b**, nicht aber zu **4b**) wieder öffnen sollte.

Für eine Gleichgewichtsreaktion  $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$  lässt sich bei Kenntnis der Gleichgewichtskonzentration  $[A]_{\infty}$ , das integrierte Zeitgesetz formulieren [9]:

$$\ln \left( \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} \right) = (k + k')t,$$

wobei  $[A]_0$  die Anfangskonzentration und  $[A]$  die beim Zeitpunkt  $t$  noch vorhandene Konzentration der Komponente A bedeuten. Umformung ergibt  $\ln([A] - [A]_{\infty}) = \ln([A]_0 - [A]_{\infty}) - (k + k')t$ . Graphische Darstellung von  $\ln([A] - [A]_{\infty})$  gegen  $t$  liefert bei Gültigkeit dieses Zeitgesetzes für die betrachtete Reaktion eine Gerade mit der Neigung  $-(k + k')$ . Zusammen mit der Gleichgewichtskonstanten  $[B]_{\infty}/[A]_{\infty} = K = k/k'$  lassen sich damit  $k$  und  $k'$  separat berechnen.

Auswertung der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Konzentrationsänderungen (jeweils 10 Messpunkte in den 7 Experimenten der *Tab. 3*) bis zur Gleichgewichtseinstellung ergab gemäss dem obigen Ansatz in allen Fällen für  $\ln([A] - [A]_{\infty})$  gegen  $t$  mit A = I oder IV bzw. II oder III je eine Gerade, deren Neigung innerhalb der Messgenauigkeit unabhängig war von der Art des eingesetzten Azimin-Isomerengemisches und dessen Konzentration (Variation um den Faktor 3, s. Exper. 4 und 5 bzw. 6 und 7 in *Tab. 3*). Es handelt sich bei den Isomerisierungen also um monomolekulare Reaktionen, d. h. intramolekulare Prozesse. Die Geschwindigkeitskonstanten bei  $25 \pm 0,2^\circ$  betragen:

$$\begin{aligned} \text{für I} \rightarrow \text{IV, d. h. } \mathbf{4a} \rightarrow \mathbf{4b}: & 4,79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k_4 \\ \text{für IV} \rightarrow \text{I, d. h. } \mathbf{4b} \rightarrow \mathbf{4a}: & 4,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k'_4 \\ \text{für II} \rightarrow \text{III, d. h. } \mathbf{3a} \rightarrow \mathbf{3b}: & 1,65 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k_3 \\ \text{für III} \rightarrow \text{II, d. h. } \mathbf{3b} \rightarrow \mathbf{3a}: & 1,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = k'_3. \end{aligned}$$

Die Isomeren II und III sind also etwas konfigurationsstabiler als die Isomeren I und IV.

Da oben ein intermediäres Triaziridin **2** als Zwischenprodukt der Isomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen (**1**) ausgeschlossen wurde, muss es sich bei dem intramolekularen Isomerisierungsprozess ( $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ ) um eine Stereoisomerisierung

Tabelle 3. Kinetik der Isomerisierung von Phenyl-p-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3 und 4) in Deuteriochloroform bei  $25 \pm 0,2^\circ$ 

Exp. Azimin- Iso- meren- gemisch Nr.	Anfangskonzentration der Azimin-Isomeren [mol/l] <sup>a</sup>				Gleichgewichtskonzentration der Azimin-Isomeren [mol/l] <sup>a</sup>				Konzentrationsvergleich [mol/l]				Gleichgewichts- konstanten				Gleichgewichts- konstanten $(k+k') \cdot 10^{-5}$ [s <sup>-1</sup> ]	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	II+III	I+IV	$t_0$	$t_\infty$	$K_4$ IV/I	$K_3$ III/II	$k_4$ I $\rightleftharpoons$ IV	$k_3$ II $\rightleftharpoons$ III		
1	0,250	0,2125	0,015	0,010	0,0125	0,108	0,011	0,015	0,116	0,025	0,026	0,225	0,224	1,074	1,277	8,0	-	
2	0,285	0,074	0,014	0,083	0,114	0,090	0,042	0,058	0,095	0,097	0,100	0,188	0,185	1,056	1,381	9,5	2,5	
3	0,285	-	-	0,162	0,123	0,057	0,067	0,090	0,063	0,162	0,167	0,123	0,120	1,105	1,344	10,0	3,4	
4	0,250	0,133	0,097	0,012	0,008	0,072	0,045	0,064	0,075	0,109	0,103	0,141	0,147	1,042	1,423	9,0	2,5	
5	0,833	0,441	0,325	0,042	0,025	0,231	0,149	0,210	0,243	0,367	0,359	0,466	0,474	1,051	1,408	9,0	2,8	
6	0,250	0,008	0,008	0,132	0,102	0,051	0,061	0,082	0,056	0,140	0,143	0,110	0,107	1,098	1,344	9,3	3,5	
7	0,750	0,024	0,024	0,396	0,306	0,158	0,175	0,244	0,173	0,420	0,419	0,330	0,331	1,095	1,395	10,0	2,4	
Mittelwerte														1,074	1,367	9,25	2,85	

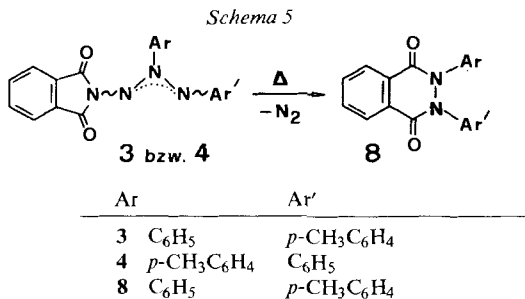
<sup>a</sup>) Berechnet mit den aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren ermittelten relativen Anteilen der Isomeren I-IV (vgl. Tab. 2 für die Anfangskonzentrationen).



gemäss Weg a) im Kapitel 1 - vermutlich *via* **1c** bzw. **1d** - handeln, und die erwähnten Geschwindigkeitskonstanten sind Bruttogeschwindigkeitskonstanten. Unter den im Kapitel 1 genannten Voraussetzungen, dass a) die Stereoisomerisierung an N(2), N(3) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dass b) die Stationärkonzentration des (1*Z*,2*Z*)- und die des (1*E*,2*E*)-Isomeren (**1c** bzw. **1d**) sehr klein sein dürfte und dass c) die Gleichgewichtseinstellung dieser zuletzt genannten Stereoisomeren mit den thermodynamisch stabileren (1*E*,2*Z*)- bzw. (1*Z*,2*E*)-Isomeren (**1a** bzw. **1b**) eine vergleichsweise rasche Reaktion ist, lässt sich der Unterschied in der Isomerisierungsgeschwindigkeit des Paares II/III einerseits und des Paares I/IV andererseits im Einklang mit unseren Konstitutionszuordnungen (II/III = 3; I/IV = 4) deuten: Eine *p*-Tolylgruppe am negativ polarisierten N(3) von 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen (**1**) (vgl. [3]), wie es bei **3** der Fall ist, sollte nämlich vermöge ihres +I-Effektes die Barriere der planaren Inversion von N(3), aber auch diejenige der Rotation um die N(2), N(3)-Bindung im Vergleich zu einer Phenylgruppe an N(3) erhöhen (vgl. [10]). Wenn nun die Isomerisierung des in der N(2), N(3)-Bindung lokalisierten stereogenen Elements der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Isomerisierung (**1a**  $\rightleftharpoons$  **1b**) ist, wird es verständlich, warum die Stereoisomeren von **3** (Isomeren II und III) konfigurationsstabiler sind als diejenigen von **4** (Isomeren I und IV).

Eine umgekehrte Konstitutionszuordnung für III und IV würde für den Isomerisierungsprozess eine mit der (1*E*,2*Z*)/(1*Z*,2*E*)-Stereoisomerisierung gekoppelte Substituentenwanderung von N(2) nach N(3) und umgekehrt im Sinne einer dyotropen Umlagerung [11] erfordern, durch die **3a** nur mit **4b** und **3b** nur mit **4a** ins Gleichgewicht gebracht würde. Es gibt jedoch keine Beispiele der Wanderung von Kohlenstoffliganden auf einem Stickstoffgerüst [11], die einem solchem Umlagerungstyp entsprechen.

**4. Thermische Fragmentierungen.** - Unter energischeren thermischen Bedingungen (30 Std. bei 60° in Chloroform) spaltet sich aus den Aziminen in den Isomerengemischen B-E Stickstoff ab unter Bildung von *N*-Phenyl-*N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolylhydrazin (**8**). Es findet also die bekannte [2] [12] Fragmentierungsreaktion von 1-Phthalimidoaziminen (**1**) statt. Das Produkt **8** wurde durch seine Spektral-daten (s. exper. Teil) im Vergleich mit denen anderer *N, N'*-Phthaloyl-hydrazine (s. [2]) identifiziert.



Ich danke Prof. A.S. Dreiding für Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Diskussion der Ergebnisse.

## Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – Es gelten die in [2] verwendeten Abkürzungen und Angaben mit den folgenden Ergänzungen: analytische und präparative Dünnschichtchromatogramme (anal. bzw. präp. DC.) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf  $4 \times 10$  cm Folien (*Macherey-Nagel & Co.*, Polygram Sil N-HR/UV 254, Schicht 0,1 mm) bzw. auf  $20 \times 20$  cm Platten (*Merck* PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254, Schicht 2 mm) ausgeführt. – Bei den IR.-Spektren sind nur die deutlich erkennbaren Banden zwischen 3600 und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  aufgeführt. – Die Mengenverhältnisse der isomeren Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimine (**3** und **4**) in den Gemischen, kurz als Azimin-Isomerengemische bezeichnet, wurden anhand der Höhe der Methylsingulette in den  $^1\text{H-NMR}$ .-Spektren (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) bestimmt. Diese so bestimmten Verhältnisse stimmen innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  mit denen aus der Integration dieser Signale überein. – Die kristallinen Azimin-Isomerengemische wurden vor der Aufnahme ihrer Spektren bzw. vor den Isomerisierungsversuchen (s. Exper. 3) im Achatmörser fein pulverisiert.

**2. Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**5**) in Gegenwart von (*E*)- und (*Z*)-4-Methylazobenzol (**7a** bzw. **7b**).** – Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in [2] ausgeführt. – 2.1. Aus 756 mg (4,0 mmol) **7a**, bereitet nach [13] (Smp. 68–69° (nach [13]: 71–72°)), in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden nach 2maliger präp. DC. bei 4°, raschem Eluieren der farbigen Zonen mit  $\text{CHCl}_3$  und Eindampfen bei 10° drei Fraktionen erhalten:

a) Rf = 0,7–0,9: 522 mg (69%) zurückgewonnenes **7a**, Smp. 67–69°;

b) Rf = 0,4–0,5: 142 mg (10%) Azimin-Isomerengemisch als orange-gelbes Öl, anal. DC.: Rf = 0,55 (stark) und 0,41 (mittel).

$^1\text{H-NMR}$ .: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (Isomer I); 2,32/*s* (Isomer III); 2,27/*s* (Isomer II) und 2,18/*s* (Isomer IV) im Verhältnis 49:8:25:18, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von (2*Z*)-2-Phenyl-1-phthalimido-3-*p*-tolyl-azimin (**3a**), (2*E*)-2-Phenyl-1-phthalimido-3-*p*-tolyl-azimin (**3b**), (2*Z*)-3-Phenyl-1-phthalimido-2-*p*-tolyl-azimin (**4a**) und (2*E*)-3-Phenyl-1-phthalimido-2-*p*-tolyl-azimin (**4b**) im Verhältnis 25:8:49:18); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 50 mg (3,5%) Azimin-Isomerengemisch **A** in gelben Nadelchen, Smp. 118–120° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (stark) und 0,41 (schwach); UV. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): 341/15550; 313/12130 (Sch.); 218/37200; IR. (KBr): 1785*m* und 1730*s* (Imid-CO); 1608*m* und 1596*w* (Aryl); 1496*w*; 1489*m*; 1470*m*; 1460*m*; 1445*m*;  $^1\text{H-NMR}$ .: 8,14/*d*, *J* = 9, mit Multiplettuntergrund, 2 H ( $\text{H}_{ortho}$  von *p*-Tolyl-N(2) in **4a**); 8,0–6,5/*m*, 11 H (übrige Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 85:4:6:5, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 6:4:85:5);  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$  (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,65 H 4,53 N 15,82%];

c) Rf = 0,2–0,4: 299 mg (21%) Azimin-Isomerengemisch als rotes Öl, anal. DC.: Rf = 0,55 (schwach) und 0,41 (stark)  $^1\text{H-NMR}$ .: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 13:31:13:43, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 13:31:13:43); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 153 mg (10,7%) Azimin-Isomerengemisch **B** in orangefarbenen Nadelchen, Smp. 102–108° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 und 0,41; UV. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): 345/8750; 313/7220 (Sch.); 217/37600; IR. (KBr): 1783*m* und 1729*s* (Imid-CO); 1608*m* und 1596*w* (Aryl); 1498*m*; 1490*m*; 1470*m*; 1460*m*; 1444*m*;  $^1\text{H-NMR}$ .: 8,3–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 26:29:5:40, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 5:29:26:40);  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$  (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,74 H 4,53 N 15,88%].

2.2. Aus 980 mg (5,0 mmol) **7b**, bereitet nach [14] (Smp. 35–36° (nach [14]: 42–45°)), in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden durch Säulenchromatographie bei 4° an 25 g Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zwei farbige Fraktionen erhalten:

a) Hellgelber Vorlauf, enthaltend 29 mg (3%) zurückgewonnenes **7b** als orange-rotes Öl, UV. und IR. identisch mit denen des eingesetzten **7b**;

b) Orange-rote Fraktion, enthaltend 1,691 g (95%) Azimin-Isomerengemisch als rotes Öl, anal. DC.: 0,55 (schwach) und 0,41 (stark)  $^1\text{H-NMR}$ .: 8,2–6,5/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,41/*s* (I), 2,32/*s* (III), 2,27/*s* (II) und 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 17:39:10:34, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 10:39:17:34); beim Versetzen des Öls mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther kristallisierten 1,024 g (58%) Azimin-Isomerengemisch **C** in orange-roten Nadelchen, Smp. 106–109° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,41; UV. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): 348/6540; 217/38000; IR. (KBr): 1775*m* und 1728*s* (Imid-CO); 1605*m* und 1592*w* (Aryl); 1502*w*; 1482*m*; 1467*m*; 1455*m*; 1437*m*;  $^1\text{H-NMR}$ .: 8,0–6,6/*m*, 13 H (Aryl-H); 2,32/*s* (III), 2,18/*s* (IV) im Verhältnis 57:43, zusammen 3 H ( $\text{CH}_3$ -Aryl von **3b** und **4b** im Verhältnis 57:43);  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$  (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,64 H 4,63 N 15,42%].

Aus den vereinigten Mutterlaugen der Azimin-Isomerengemische **A**, **B** und **C** (s. Exper. 2.1 und 2.2) wurde nach erneuter präp. DC. und Kristallisation des Inhalts der Zonen bei  $R_f = 0,4-0,5$  bzw.  $0,2-0,4$  durch Versetzen mit einigen Tropfen kaltem Diäthyläther zusätzlich isoliert:

a) 130 mg *Azimin-Isomerengemisch D* in gelben Nadelchen, Smp. 111-117° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (stark) und 0,41 (schwach) [UV. ( $C_2H_5OH$ ): 343/15640; 313/12250 (Sch.); 218/37300; IR. (KBr): 1784m und 1731s (Imid-CO); 1606m und 1594w (Aryl); 1495w; 1488m; 1469m; 1458m; 1444m;  $^1H$ -NMR.: 8,3-8,0/dublettoides *m* ( $J = ca. 9$ ), 2 H ( $H_{ortho}$  von *p*-Tolyl-N(2) in **4a** und von Phenyl-N(2) in **3a**); 8,0-6,8/m, 11 H (übrige Aryl-H); 2,41/s(I), 2,32/s(III), 2,27/s(II) und 2,18/s(IV) im Verhältnis 53:5:39:3, zusammen 3 H ( $CH_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 39:5:53:3);  $C_{21}H_{16}N_4O_2$  (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,92 H 4,61 N 15,59%];

b) 310 mg *Azimin-Isomerengemisch E* in orange-roten Nadelchen, Smp. 105-110° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC.: 0,55 (schwach) und 0,41 (stark) [UV. ( $C_2H_5OH$ ): 348/6820; 219/37600; IR. (KBr): 1778m und 1727s (Imid-CO); 1603m und 1594w (Aryl); 1498w; 1480m; 1468m; 1458m; 1439m;  $^1H$ -NMR.: 8,0-6,5/m, 13 H (Aryl-H); 2,41/s(I), 2,32/s(III), 2,27/s(II) und 2,18/s(IV) im Verhältnis 3:53:3:41, zusammen 3 H ( $CH_3$ -Aryl von **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im Verhältnis 3:53:3:41);  $C_{21}H_{16}N_4O_2$  (356,42) Ber. C 70,80 H 4,52 N 15,73% Gef. C 70,85 H 4,68 N 15,44%].

**3. Thermische Isomerisierung von Phenyl-*p*-tolyl-1-phthalimido-aziminen (3 und 4).** - Sieben Proben der Azimin-Isomerengemische **A-E** aus Exper. 2.1 und 2.2 wurden in je 0,35 ml 10% TMS enthaltendem  $CDCl_3$  (Konzentrationen s. Tab. 3) gelöst und die Veränderungen der Isomerenverhältnisse bis zum Gleichgewicht  $^1H$ -NMR.-spektroskopisch bei  $25 \pm 0,2^\circ$  anhand der Methylsingulette bei 2,41 (Isomer I), 2,32 (Isomer III), 2,27 (Isomer II) und 2,18 ppm (Isomer IV) verfolgt. Ausser diesen 4 Signalen traten keine weiteren Signale bei 2,5-2,0 ppm auf. Die Auswertung erfolgte nach [9], und zwar wurde nach Umrechnung der Isomerenverhältnisse in Konzentrationen für die jeweils anfangs ( $t_0$ ) überwiegend vorhandenen Isomeren die logarithmische Differenz der Konzentrationen bei jeweils mindestens 10 Messzeiten vor Erreichen des Gleichgewichts und der Konzentration im Gleichgewicht ( $t_\infty$ ) gegen  $t$  aufgetragen. Die Neigung der jeweils resultierenden Geraden entspricht  $-(k+k')$  (s. Tab. 3), wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Hin- und  $k'$  die der Rückreaktion ist. Unter Einbezug der Gleichgewichtskonstanten  $K_3 = ([III]/[I])_{t_\infty} = k_3/k'_3$  für die Reaktion **3a**  $\rightleftharpoons$  **3b** bzw.  $K_4 = ([IV]/[I])_{t_\infty} = k_4/k'_4$  für die Reaktion **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b** (s. Tab. 3) wurde nach Mittelung über die 7 Experimente  $k_3 = 1,65 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,  $k'_3 = 1,20 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,  $k_4 = 4,79 \times 10^{-5} s^{-1}$  und  $k'_4 = 4,46 \times 10^{-5} s^{-1}$  berechnet.

**4. Thermische Fragmentierung der Azimine 3 und 4 zu *N*-Phenyl-*N*,*N'*-phthaloyl-*N'*-*p*-tolylhydrazin (8).** - Je 100 mg (0,28 mmol) der Azimin-Isomerengemische **B-E** wurden in je 10 ml Chloroform 30 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch präp. DC. wurden aus einer farblosen Zone bei  $R_f = 0,1$  jeweils 73-78 mg (79-85%) **8** in farblosen Nadeln (aus  $C_2H_5OH$ ) isoliert, Smp. 148-149°. - IR. ( $CHCl_3$ ): 3000m; 1648s (Phthaloyl); 1610m und 1598w (Aryl); 1510m; 1500m; 1487m; 1470m; 1457m. -  $^1H$ -NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,42 und 7,86/ $AA'$  $MM'$ -System,  $J_{AM} + J_{AM'} = 9$  Hz, 4 H (Phthal-H); 7,4-6,8/m, 9 H (Phenyl- und *p*-Tolyl-H); 2,23/s, 3 H ( $CH_3$ -Aryl). - MS.: 328/100 (*M*): 283/12; 237/24; 224/20; 223/13; 179/12; 106/12; 105/96; 104/61; 91/30; 78/12; 77/30; 76/59.

$C_{21}H_{16}N_2O_2$  (328,37) Ber. C 76,81 H 4,91 N 8,53% Gef. C 76,72 H 4,98 N 8,28%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 62, 1202 (1979).
- [2] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, *Helv.* 60, 816 (1977).
- [3] W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding & W. von Philipsborn, *Org. Magn. Res.* 9, 382 (1977).
- [4] B. Köppel, Diplomarbeit Universität Zürich 1972.
- [5] L. Hoesch, *Chem. in uns. Zeit* 10, 54 (1976).
- [6] L. Hoesch & H. P. Weber, *Helv.* 60, 3015 (1977).
- [7] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 980 (1975).
- [8] L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 1995 (1975).
- [9] A. A. Frost & R. G. Pearson, «Kinetik und Mechanismus homogener Reaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [10] H.-O. Kalinowski & H. Kessler, *Topics Stereochem.* 7, 295 (1973).
- [11] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* 16, 33 (1977).
- [12] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv.* 60, 831 (1977).
- [13] J. Mills, *J. Chem. Soc.* 1895, 929.
- [14] A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* 1938, 876.