

85. 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide: Bildung, Eigenschaften und Fragmentierungen in Imido- und Amino-nitrene¹⁾

von Lienhard Hoesch²⁾

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

(7.X.80)

1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxides: Formation, Properties and Fragmentation Reactions into Imido- and Amino-nitrenes¹⁾

Summary

Oxidatively generated phthalimido-nitrene (**1**) reacts with the nitrosoamines **2a-d** (see *Scheme 1*) to give the corresponding (*Z*)-1-amino-2-phthalimido-diazen-1-oxides **3a-d** in good yields. With the *O*-nitroso compound **2e**, no addition of the nitrene **1** took place.

The constitution of the adducts **3** ($R = NR_2'$) is deduced from their spectroscopic properties (UV., IR., ¹H-NMR. and MS.) as compared to those of (*Z*)-1-aryl- and (*Z*)-1-alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxides **3** ($R = \text{aryl and alkyl, resp.}$). The (*Z*)-configuration of **3** ($R = NR_2'$) follows from an X-ray analysis which is reported separately.

Compounds **3** ($R = NR_2'$) are cleaved photolytically as well as by acid to the corresponding nitrosoamines **2** ($R = NR_2'$) and the nitrene **1**, which could be trapped by cyclohexene to give 40% of 7-phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptane (**8**) and by dimethylsulfoxide to yield 96% of *S,S*-dimethyl-*N*-phthalimido-sulfoximide (**13**).

Nucleophilic attack leads to fragmentation of **3** ($R = NR_2'$) into derivatives of phthalic acid and degradation products of intermediate aminonitrenes **24** corresponding to the respective nitrosoamines **2** ($R = NR_2'$) with loss of oxygen. A general rationalization for the formation of **24** includes as a key step a N- to C-migration of the O-atom (see *Scheme 6*). The final fate of **24** is depending on the type of the nucleophile used. Thus, hydrazinolysis of **3b** and of **3c** generates besides *N,N'*-phthaloylhydrazine (**15**), morpholine (**14**) from **3b** and 1,3-dihydroisoindole (**16**) together with 6'-methylidene-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2-spiro-1'-cyclohexa-2',4'-diene (**17**) from **3c** (see *Scheme 5*). Treatment of **3b** and of **3c** with sodium methylate leads in both reactions to monomethyl phthalate (**33**) and, with **3b**, to 1,2-dimorpholinodiazen (**31**) and, with **3c**, to **17** (see *Scheme 7*). Finally, the reaction of **3b** with diethylamine generates *N,N*-diethylphthalamic acid (**36**),

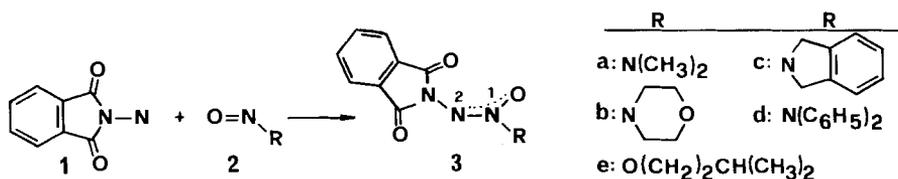
¹⁾ Teilweise vorgetragen am Second IUPAC Symposium on Organic Syntheses, Jerusalem und Haifa, September 1978.

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

morpholine (**14**), 1,1,4,4-tetraethyl-2-tetrazene (**34**) and 1,1-diethyl-4,4-(3-oxapentamethylene)-2-tetrazene (**35**) (see *Scheme 8*).

1. Einleitung. - Phthalimido-nitren (**1**) lässt sich in hohen Ausbeuten an die C-Nitrosoverbindungen **2** ($R = \text{Aryl}$ oder Alkyl) zu den (*Z*)-2-Phthalimido-diazen-1-oxiden **3** ($R = \text{Aryl}$ oder Alkyl) addieren [1]. Es interessierte uns zu wissen, ob sich das Nitren **1** auch an *N*- und *O*-Nitrosoverbindungen **2** ($R = \text{NR}'_2$ bzw. OR'), d. h. an Nitrosoamine bzw. Nitrite, addieren lasse³⁾ und über die Reaktivität dieser Addukte einiges zu erfahren.

Schema 1



Wir berichten hier von der Addition des Nitrens **1** an die Nitrosoamine **2a-d**, wobei 1-Aminodiazen-1-oxide **3** ($R = \text{NR}'_2$) entstehen (s. Kap. 2.1). Das Nitrit **2e** ergab kein Additionsprodukt mit **1** (s. Kap. 2.2). Die 1-Aminodiazen-1-oxide **3** ($R = \text{NR}'_2$) erwiesen sich als interessante Nitrenquellen, da sie photolytisch und säurekatalysiert in das Nitren **1** und die entsprechenden Nitrosoamine **2** ($R = \text{NR}'_2$) gespalten werden (s. Kap. 3 bzw. 4), während sie mit Nukleophilen Aminonitrene vom Typ $\text{R}'_2\text{N}-\text{N}$ bilden unter Übertragung des O-Atoms der Diazenoxidfunktion auf eine der Acylgruppen des Phthalrestes (s. Kap. 5).

2. Addition von Phthalimido-nitren (**1**) an *N*- und *O*-Nitrosoverbindungen. -

2.1. *Addition von 1 an Nitrosoamine 2* ($R = \text{NR}'_2$). Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**4**) ist eine gute Methode zur *in-situ*-Erzeugung von Phthalimido-nitren (**1**; s. [1]). Bei der Oxydation von **4** in Gegenwart äquimolarer Mengen von Nitrosoaminen **2** ($R = \text{NR}'_2$) erhielten wir (1:1)-Addukte des Nitrens **1** und der Nitrosoverbindungen **2a-d**, welchen wir aufgrund ihrer Spektraleigenschaften (s. *Tab.*), ihrer Reaktionen (s. Kap. 3-5) und der Röntgen-Strukturanalyse des Addukts von **1** an Dimethylnitrosoamin (**2a**) [2] die Struktur von (*Z*)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxiden **3** ($R = \text{NR}'_2$) zuordnen. Die Ausbeute im Fall von **2a-c** betrug 69-78%, im Falle von **2d** dagegen nur 7% (s. *Tab.*).

Die Zusammensetzung der Addukte von **1** an **2** ($R = \text{NR}'_2$) folgt aus den Elementaranalysen und den Massenspektren. Bei **3a-c** erscheint als Pik höchster Massenzahl allerdings nicht M^+ , sondern $[M - \text{O}]^+$. Bei **3d** tritt ein schwacher Pik für M^+ gefolgt von einem für $[M - \text{OH}]^+$ auf. Ansonsten sind die MS. dieser Addukte im wesentlichen bestimmt durch Pike, die den wieder abgespaltenen Komponenten **2** und **1** zugeordnet werden können (s. *exper. Teil*). Dieses Fragmentierungsmuster hat seine Analogie im massenspektrometrischen Zerfall der 1-Aryl- bzw. 1-Alkyl-

³⁾ Über weitere Additionsreaktionen von **1** siehe die Einleitung von [1].

Tabelle. (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R = NR'_2$) durch Addition von Phthalimido-nitren (**1**) an Nitrosoamine **2** ($R = NR'_2$)

Produkt	NR'_2	Ausbeute	Smp. ^{a)}	UV. ^{b)}	¹ H-NMR. ^{c)}
3a	$N(CH_3)_2$	78%	170-172°	263/13500 240/16200 ^{e)} 218/31100	8,0-7,6/symm. <i>m</i> , 4 H ^{d)} 3,46/ <i>s</i> , 6 H ((CH ₃) ₂ N)
3b		69%	182-183°	262/11700 240/16200 ^{e)} 220/29600	8,0-7,6/symm. <i>m</i> , 4 H ^{d)} 3,81/ <i>s</i> , 8 H (2mal (CH ₂) ₂)
3c		77%	220-222°	271/12700 264/14600 240/12700 ^{e)} 218/30500	8,0-7,6/symm. <i>m</i> , 4 H ^{d)} 7,31/ <i>s</i> , 4 H (4 Aryl-H) 5,20/ <i>s</i> , 4 H (CH ₂ NCH ₂)
3d	$N(C_6H_5)_2$	7%	131-132°	287/9500 ^{d)} 240/22310 ^{d)} 219/34690	7,9-7,5/symm. <i>m</i> , 4 H ^{d)} 7,5-7,3/ <i>m</i> , 10 H (4mal 5 Phenyl-H)

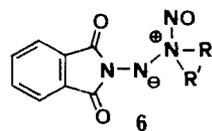
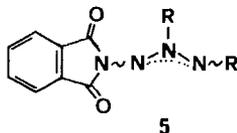
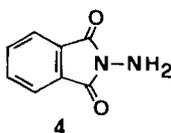
^{a)} Alle Produkte **3a-d** zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung. ^{b)} In C₂H₅OH: nm/*ε*.

^{c)} Bei 60 MHz, in CDCl₃; δ in ppm/Multiplizität, Anzahl H-Atome (Interpretation). ^{d)} Phthal-H.

^{e)} Schulter.

2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) [1] und der 1-Phthalimido-azimine **5** ($R = \text{Aryl}$ oder Alkyl) [3]. Das allen Addukten gemeinsame Zerfallsmuster im MS. verweist sie in dieselbe Konstitutionsklasse.

Dies geht auch aus der weitgehenden Ähnlichkeit ihrer UV.- und ¹H-NMR.-Spektren hervor (s. *Tab.*). Das symmetrische 4-Protonenmultipllett bei *ca.* 8,0-7,6 ppm in den ¹H-NMR.-Spektren von **3** ($R = NR'_2$) (s. *Tab.*) und die IR.-Banden bei *ca.* 1780 und 1730 cm⁻¹ (s. *exper. Teil*) zeigen, dass die Phthalimidogruppe von **1** ohne Umlagerung in die Addukte eingebaut worden ist. Den ¹H-NMR.-Spektren gemäss liegen auch die C-Substituenten R' der Nitrosoamine **2** ($R = NR'_2$) unverändert in den Addukten **3** ($R = NR'_2$) vor. Die Addition muss als durch Ausbildung einer neuen N,N- oder auch N,O-Bindung zwischen dem Nitren-N-Atom und einem der Heteroatome von **2** ($R = NR'_2$) erfolgt sein. Der Verlust eines O-Atoms aus M⁺ von **3** ($R = NR'_2$) im MS. (s. *oben*) deutet auf das Vorliegen eines semipolar oder eines doppelt an ein N-Atom gebundenen O-Atoms hin⁴⁾ und schliesst damit eine N,O-verknüpfende Addition von **1** an **2** ($R = NR'_2$) aus. N,N-Verknüpfung könnte durch Addition von **1** an die Nitrosfunktion von **2** ($R = NR'_2$) zu **3** oder durch Addition an die Aminofunktion von **2** ($R = NR'_2$) zu einem N,N-Ylid **6** führen.



⁴⁾ Die Massenspektren von N-Oxiden [4], von 1,2-Diaryldiazenoxiden [5], von aromatischen Nitroverbindungen [6] sowie von C- und N-Nitrosoverbindungen [7] zeigen neben anderen Fragmentierungen auch solche, die durch Verlust eines O-Atoms aus dem Molekular-Ion eingeleitet werden.

Die Konstitution **6** kann für die Addukte des Nitrens **2** an die aliphatisch substituierten Nitrosoamine **2a-c** aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. *Tab.*) ausgeschlossen werden. Die Signale der α -Protonen von **R'** in **3** ($\text{R}=\text{NR}'_2$) liegen nämlich ziemlich genau in der Mitte zwischen den beiden Signalen der magnetisch nicht äquivalenten Gruppen **R'** der Nitrosoamine **2** ($\text{R}=\text{NR}'_2$). Bei **6** wäre für die Gruppen **R'**, die an ein formal positiv geladenes N-Atom gebunden sind, im Vergleich zu **2** eine deutliche Verschiebung nach tieferem Feld zu erwarten⁵). Bei **3b** absorbieren alle acht H-Atome des Morpholinrings als Singulett bei 3,81 ppm, d.h. der entschirmende Effekt des Ring-O-Atoms auf die benachbarten Methylenprotonen ist genau so gross wie derjenige des Ring-N-Atoms mit der daran gebundenen N(O)N-Phthalimidogruppe. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N*-Nitromorpholins tritt für alle acht H-Atome nur ein Resonanzsignal auf (in CDCl_3 bei 3,81 ppm) [9]. Damit zeigt sich aufs neue die weitgehende Vergleichbarkeit der (Phthalimido-N)-Gruppe mit einem an ein N-Atom gebundenen O-Atom (s. [1] und dort zit. Lit.).

Endgültige Sicherung der Konstitution **3** ($\text{R}=\text{NR}'_2$) für die Addukte von **1** an **2** ($\text{R}=\text{NR}'_2$) brachte eine Röntgen-Strukturanalyse von **3a** [2], aus der zudem für kristallines **3a** die (*Z*)-Konfiguration bezüglich der N(1),N(2)-Bindung folgte. Die Einfachheit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3a** (s. *Tab.*) spricht dafür, dass auch in Lösung nur ein Stereoisomeres, und zwar das (*Z*)-Isomere vorliegt, oder aber dass ein auf der NMR.-Zeitskala rasches Gleichgewicht zwischen (*E*)- und (*Z*)-Isomeren besteht. Die letztere Möglichkeit schliessen wir aus, da 1-Phenyl-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**3**, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) eine bemerkenswert hohe Barriere der thermischen (*E*→*Z*)-Isomerisierung aufweist [1] und der Ersatz von $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ durch $\text{R}=\text{NR}'_2$ in **3** unabhängig vom Mechanismus der Isomerisierung (planare Inversion von N(2) oder Rotation um die N(1),N(2)-Bindung) eine noch höhere Barriere bewirken sollte [10].

Wir nehmen auch für die übrigen drei Addukte **3b-d** die (*Z*)-Konfiguration an, da ihre UV.- und IR.-Spektren (s. exper. Teil und *Tab.*) sehr ähnlich denen von **3a** sind. In den UV.-Spektren von **3a-d** erscheint jeweils neben einem Maximum bei 262–271 nm (bei **3a-c**) bzw. 287 nm (beim diphenylamino-substituierten **3d**) eine Schulter bei 240 nm. Eine gleichartige Schulter tritt auch in den UV.-Spektren der (*Z*)-1-Aryl- und (*Z*)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($\text{R}=\text{Aryl}$ bzw. Alkyl) auf, nicht aber in den Spektren der jeweiligen (*E*)-Isomeren [1]. Es ist möglich, dass diese Schulter bei 240 nm für die (*Z*)-Konfiguration der 2-Phthalimido-diazen-1-oxide **3** charakteristisch ist. Eine Überprüfung dieser Vermutung anhand der UV.-Spektren von (*E*)-Isomeren von **3** ($\text{R}=\text{NR}'_2$) war nicht möglich, da Versuche zur photochemischen (*Z/E*)-Isomerisierung von **3** ($\text{R}=\text{NR}'_2$) nicht erfolgreich waren (s. Kap. 3).

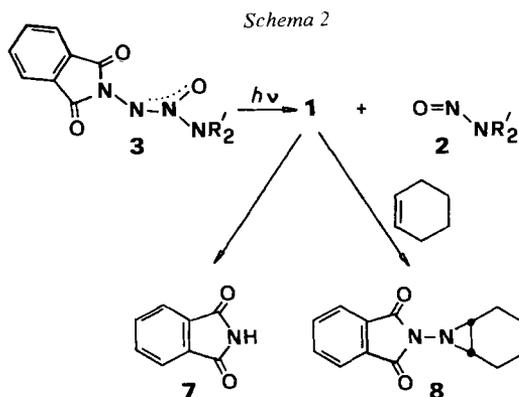
2.2. Versuch zur Addition von **1** an ein Nitrit **2** ($\text{R}=\text{OR}'$). Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**4**) in Gegenwart von (3-Methylbutyl)nitrit (**2e**) unter den üblichen Bedingungen (s. Kap. 2.1) ergab nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes kein Addukt des Nitrens **1** an **2e**. Chromatographische Auf-

⁵) Die Signale der Methylgruppen von Trimethylamin und von Trimethylammonium-*N*-nitroimid liegen bei 2,18 bzw. 3,52 ppm [8].

arbeitung lieferte das als Hauptprodukt der Reaktion von **1** mit **4** resultierende Phthalimid (**7**; s. [11]).

3. Photolyse der (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3 ($R = NR_2$).** - (Z)-1-Aryl- und (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) lassen sich mit UV.-Licht oberhalb 300 nm ins photostationäre Gleichgewicht mit den entsprechenden (E)-Isomeren bringen [1]. Bestrahlung von **3a** und **3b** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Pyrexglasfilter ergab den unveränderten $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der Aminosubstituenten R' in den Photorohprodukten gemäss keine (Z/E)-Isomerisierung. Stattdessen fand nach 60 Min. Bestrahlung Photofragmentierung in das entsprechende Nitrosoamin **2a** bzw. **2b** und Phthalimid (**7**) zu etwa 15% statt (s. *Schema 2*), wobei **7** das Folgeprodukt ursprünglich abgespaltenen Phthalimido-nitrens (**1**) ist (vgl. [1]).

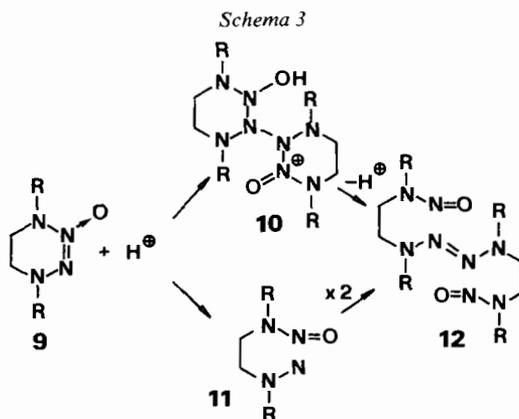
Bei der Bestrahlung mit UV.-Licht unterhalb 300 nm wurde die Photofragmentierung beschleunigt, und das postulierte Nitren **1** liess sich durch Cyclohexen in Form des bekannten Aziridins **8** zu 40% abfangen (vgl. [12]).



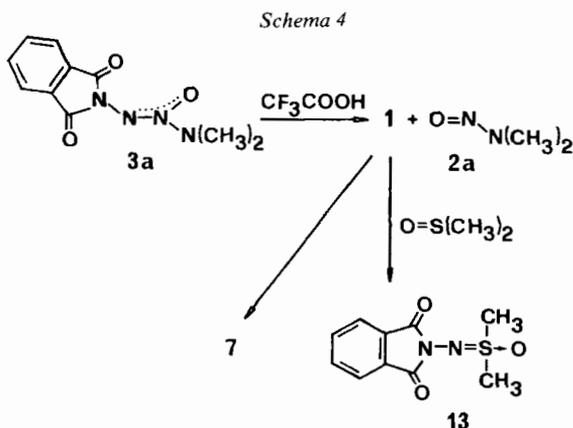
Die Photofragmentierung der 1-Aminodiazenoxide **3** ($R = NR_2$) ist ganz analog derjenigen der 1-Aryl- und 1-Alkyldiazenoxide **3** ($R = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl; vgl. [1]) und wird vermutlich hier wie dort durch photochemische Anregung des Phthalimidochromophors induziert (vgl. [1]). In den UV.-Spektren der 1-Aminodiazenoxide **3** ($R = NR_2$) ist zwar nicht erkennbar, ob die Phthalimidogruppe und die 1-Aminodiazenoxid-Funktion separate Chromophore bilden⁶⁾, jedoch ergab die Röntgen-Strukturanalyse von **3a** [2] eine Phthalimido, N(2)-Einfachbindungs-länge von 1,40 Å sowie eine Verdrillung der Phthalimidoebene gegenüber der Ebene der Diazenoxidgruppe und der an sie gebundenen Nachbaratome um etwa 90°: es besteht also keine Konjugation zwischen diesen beiden ungesättigten Teilstrukturen.

⁶⁾ In den UV.-Spektren der (Z)-1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R = \text{Alkyl}$) war eine Schulter bei 295 nm als Überlagerung einer langwelligen 1-Alkyldiazen-1-oxid-Endabsorption und eines Maximums des Phthalimidochromophors interpretiert und das letztere für die schon mit UV.-Licht oberhalb 300 nm in grösserem Ausmass eintretende Photofragmentierung von **3** ($R = \text{Alkyl}$) verantwortlich gemacht worden (s. [1]).

4. Säurekatalysierte Fragmentierung der 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide 3 ($R=NR_2$). - Die 1-Aminodiazenoxide **3** ($R=NR_2$) lassen sich auch als 4,4-Phthaloyl-2-tetrazen-2-oxide auffassen. Bisher sind 2-Tetrazen-2-oxide nur in der cyclischen Form von 1,4,5,6-Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazin-2-oxiden **9** bekannt [13]. Die Verbindungen **9** erleiden unter dem Einfluss von Säuren und anderen Elektrophilen eine interessante dimerisierende Umlagerung zu Bis-*N*-nitrosoaminoäthyl-2-tetrazenen **12**. Als Mechanismus wird eine elektrophile Addition von **9** an dessen konjugate Säure (Protonierung am Sauerstoffatom) *via* **10** oder Dimerisierung des intermediären Aminonitrens **11** in Betracht gezogen (s. *Schema 3*); der Weg *via* **11** erscheint wegen negativ verlaufener Abfangversuche als weniger wahrscheinlich [13].



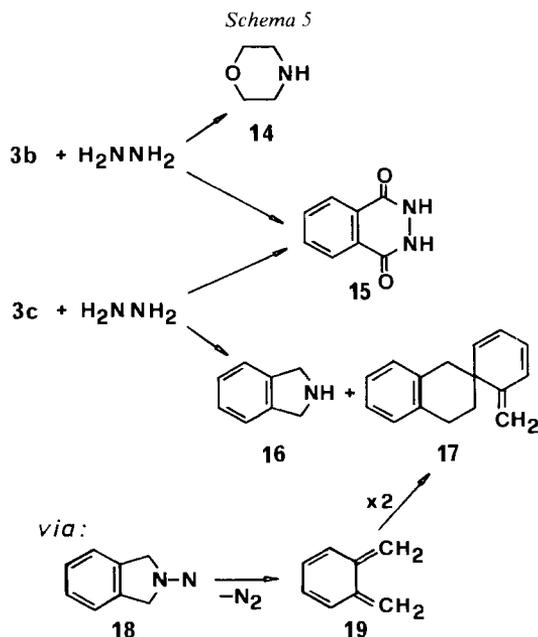
Bei Versuchen zur chromatographischen Reinigung der 1-Aminodiazen-1-oxide **3** ($R=NR_2$) an (sauer wirkendem) Kieselgel hatten wir Zersetzung unter Gasentwicklung beobachtet und neben Nitrosoaminen **2** ($R=NR_2$) Phthalimid (**7**) erhalten. Die gleichen Produkte bildeten sich auch in $CDCl_3$ -Lösungen von **3**



($R=NR_2'$) in Gegenwart von Trifluoressigsäure, wobei sich die Zersetzung 1H -NMR.-spektroskopisch verfolgen liess. Da sich **7** bei der Zersetzung von Addukten von **1** oft als Stabilisierungsprodukt des wieder abgespaltenen **1** bildet (vgl. Kap. 3 und [1]), haben wir versucht, das Nitren **1** durch Bildung eines säurebeständigen Derivates abzufangen. In der Tat bildete sich bei der Zersetzung von **3a** mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan/Dimethylsulfoxid zu 96% das bekannte *N*-Phthalimido-sulfoximid **13** [14] neben 86% Dimethylnitrosoamin (**2a**) (s. *Schema 4*). Bei den «2-Tetrazen-2-oxiden» **3** ($R=NR_2'$) findet also säurekatalysiert - analog dem die dimerisierende Umlagerung von **9** einleitenden Schritt - eine Fragmentierung statt, die bei **3** ($R=NR_2'$) als Primärprodukt das Aminonitren **1** neben dem entsprechenden Nitrosoamin **2** ($R=NR_2'$) liefert.

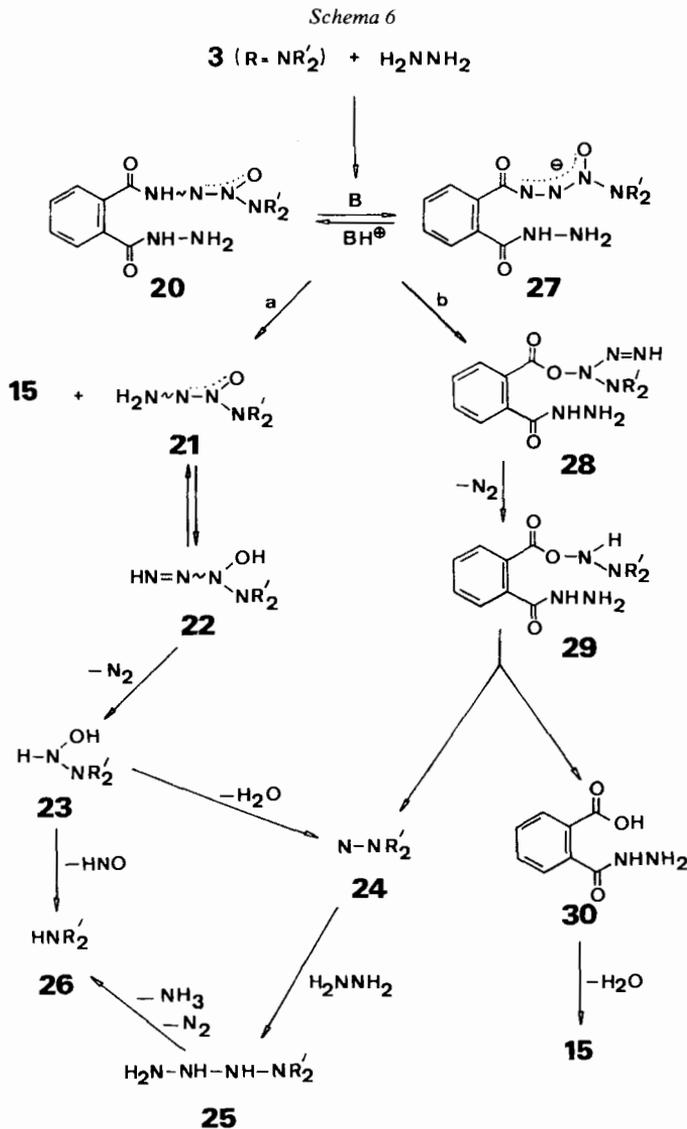
5. Aminonitren-bildende Fragmentierungen der 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide 3 ($R=NR_2'$). - Die Phthalimidogruppe lässt sich unter besonders milden Bedingungen im Zweiphasensystem Hydrazin/Äther in eine primäre Aminogruppe überführen [15]. Im Falle der 1-Aryl- und 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R=$ Aryl bzw. Alkyl) liessen sich jedoch auf diese Weise keine primären Amine gewinnen, sondern nach Verlust von N_2 [1] nur die entsprechenden Hydroxylamine. Für den Fall einer gleichartigen Reaktion der 1-Aminodiazenoxide **3** ($R=NR_2'$) waren die 2,2-disubstituierten Derivate **23** des noch unbekanntes Hydroxylhydrazins zu erwarten (s. weiter unten).

Hydrazinolyse des Morpholinodiazenoxids **3b** ergab jedoch neben quantitativer Bildung von *N,N'*-Phthaloylhydrazin (**15**) 94% Morpholin (**14**), während das Dihydroisindolyl-diazenoxid **3c** ausser **15** nur 60% 1,3-Dihydroisindol (**16**) neben 30% eines Kohlenwasserstoffs lieferte, der sich nach Vergleich seines



¹H-NMR.- und IR.-Spektrums, mit publizierten Daten [16] als Spirodimer **17** von *o*-Chinodimethan (=5,6-Dimethyliden-1,3-hexadien (**19**)) erwies (s. *Schema 5*). Unter milden Bedingungen ist **17** das wichtigste Endprodukt der Fragmentierung von 1,3-Dihydro-2-isoindolyl-nitren (**18**) in N₂ und *o*-Chinodimethan (**19**) [17] (s. *Schema 5*). Es lag daher nahe, auch bei der Hydrazinolyse von **3c** das Nitren **18** als Zwischenprodukt in Betracht zu ziehen.

Zwei alternative Wege der Bildung eines Aminonitrens wie **18** bei der Hydrazinolyse der 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** (R = NR'₂) finden sich in



Schema 6, das zugleich mögliche Wege für die Bildung der sekundären Amine **14** und **16** aus **3b** bzw. **3c** angibt. *Weg a*: Das Nukleophil Hydrazin öffnet hintereinander die beiden Imidbindungen von **3** ($R = NR_2'$), zunächst intermolekular zu **20** und dann intramolekular unter Abspaltung von *N,N'*-Phthaloylhydrazin (**15**). Dadurch entstünde, analog dem für die Hydrazinolyse der 1-Aryl- und 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($R = \text{Aryl}$ bzw. Alkyl) formulierten Mechanismus [1], ein disubstituiertes 2-Tetrazen-2-oxid **21**, dessen Tautomerer **22** N_2 verlieren und intermediär ein 2,2-disubstituiertes 1-Hydroxylhydrazin **23** liefern würde. α -Eliminierung von Wasser würde zum Aminonitren **24** führen, welches sich entweder fragmentiert (vgl. *Schema 5*) oder durch Insertion von überschüssigem Hydrazin über ein intermediäres Tetrazan **25** nach Tautomerisierung sowie N_2 - und NH_3 -Verlust zum sekundären Amin **26** reagieren könnte. Das Amin **26** könnte auch direkt aus **23** durch Abspaltung von HNO in Konkurrenz zur nitrenbildenden Wasser-Eliminierung entstehen.

Im *Weg b* von *Schema 6* führt ein intramolekularer nukleophiler Angriff des O-Atoms der Tetrazenoxid-Funktion von **20** oder der konjugaten Base **27** (wobei Hydrazin die deprotonierende Spezies wäre) unter Umlagerung zum *O*-Acylderivat **28**, aus dem unter N_2 -Verlust das *O*-Acylderivat **29** des Hydroxylhydrazins **23** resultiert. α -Eliminierung von Phthalomonohydrazid (**30**) liefert Aminonitren **24**, welches sich dann wie beim *Weg a* fragmentiert bzw. mit Hydrazin zu **26** weiterreagiert. Phthalomonohydrazid (**30**) cyclisiert sich im Reaktionsmilieu oder bei der sauren Aufarbeitung zum *N,N'*-Phthaloylhydrazin (**15**) (vgl. [18]).

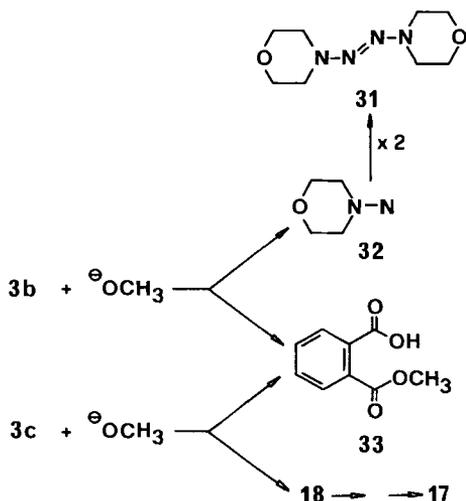
Die beiden Wege von *Schema 6* lassen sich unterscheiden, wenn statt des Bisnukleophils Hydrazin ein Mononukleophil eingesetzt wird, denn dann sollte *Weg a* einem **20** entsprechenden Primärprodukt versperrt sein. Stattdessen könnte ein nach *Weg b* dem *O*-Acylderivat **29** entsprechendes Zwischenprodukt entstehen, das ein im Gegensatz zu **15** an nur einer Carboxylgruppe modifiziertes Phthalsäurederivat eliminieren würde. Beim Arbeiten in einem Lösungsmittel, in dem das Aminonitren **24** keine Insertionsreaktion (vgl. $24 \rightarrow 25$ in *Schema 6*) eingehen kann⁷⁾, ist der Weg zum sekundären Amin **26** verschlossen, so dass vermehrt Fragmentierung oder andere für Aminonitrene typische Folgereaktionen (s. [19]) zu erwarten wären.

Wir haben daher die 1-Aminodiazeneoxide **3b** und **3c** bei Raumtemperatur mit Natriummethylat in Dioxan/Methanol behandelt (s. *Schema 7*) und erhielten in beiden Reaktionen Phthalsäure-monomethylester (**33**) in 93 bzw. 83% Ausbeute, entsprechend dem nach *Weg b* erwarteten Monoderivat der Phthalsäure. Aus **3b** bildete sich ausserdem das als Dimerisierungsprodukt⁸⁾ von Morpholinonitren (**32**) bekannte 1,2-Dimorpholinodiazen (**31**; 71%) [21] bzw. aus **3c** der Kohlenwasser-

7) Lösungsmittel, mit denen Aminonitrene **24** offensichtlich nicht reagieren, sind Alkohole oder Wasser, denn in solchen Medien entstehen die gleichen, für intermediäre Aminonitrene als typisch geltenden Produkte wie in aprotischen Lösungsmitteln (s. [19]).

8) Die 2-Tetrazene **31**, **34** und **35** werden in dieser Mitteilung der Einfachheit halber als Dimerisierungsprodukte von Aminonitrenen **24** bezeichnet (vgl. [20]), obwohl auch andere Wege ihrer Bildung unter Beteiligung von **24** möglich sind, z. B. durch elektrophilen Angriff von **24** am acyloxy-substituierten N-Atom von **29** oder dessen Analoga in den Reaktionen mit Methylat bzw. Diäthylamin.

Schema 7



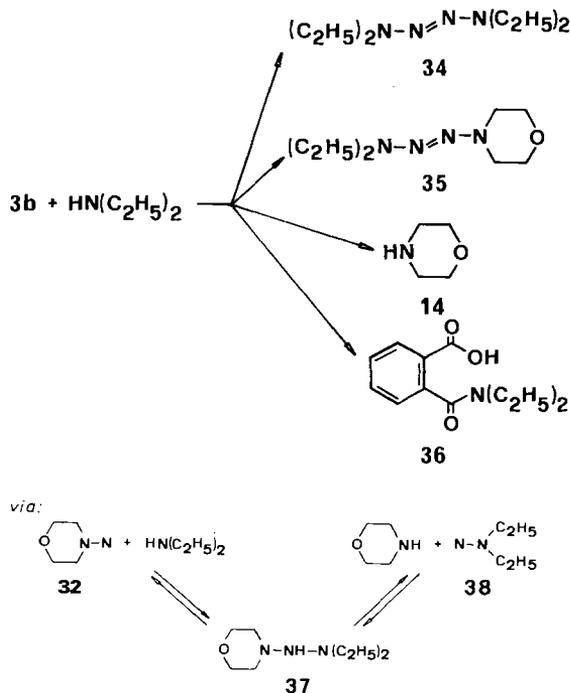
stoff **17** (62%) als Folgeprodukt von intermediärem 1,3-Dihydro-2-isoindolyl-nitren (**18**; vgl. *Schema 5*).

Weiterhin im Einklang mit den zu *Weg b* von *Schema 6* entwickelten Vorstellungen ist der Befund, dass Behandlung des Morpholinodiazenoxids **3b** mit Diäthylamin 84% *N,N*-Diäthylphthalamidsäure (**36**) sowie 78% Morpholin (**14**) ergab. Ausserdem isolierten wir noch 38% 1,1,4,4-Tetraäthyl-2-tetrazen (**34**) [22] und 20% 1,1-Diäthyl-4,4-(3-oxapentamethylen)-2-tetrazen (**35**), das anhand seiner Spektraleigenschaften identifiziert wurde (s. *Schema 8*).

Das sekundäre Amin **14** ist auch hier ein plausibles Folgeprodukt des intermediären Aminonitrens **32**, das mit dem im Überschuss vorliegenden Diäthylamin zum Triazan **37** reagieren könnte – analog zu der im *Schema 6* vorgeschlagenen Reaktion von **24** mit Hydrazin zu **25**. Das Triazan **37** kann sich nun im Gegensatz zum weniger substituierten Tetrazan **25** nicht durch Tautomerisierung zu stabilen Produkten fragmentieren, wohl aber im Gleichgewicht mit Diäthylaminonitren (**38**) und Morpholin (**14**) stehen. Wegen des grossen Überschusses an Diäthylamin sind die Gleichgewichte von **37** mit **32** und Diäthylamin einerseits und mit **38** und Morpholin (**14**) andererseits vermutlich stark nach rechts verschoben (s. *Schema 8*). Dadurch kommt es zu relativ hohen Ausbeuten an Morpholin (**14**) und Tetrazen **34** (Dimer des Nitrens **38**)⁸ sowie zu etwas weniger Tetrazen **35** (Kupplungsprodukt der beiden Nitrene **32** und **38**)⁸. Das als weiteres Folgeprodukt von **32** noch mögliche 2-Tetrazen **31** (vgl. *Schema 7*) wurde nicht oder nur in so geringer Menge gebildet, dass es sich der Isolierung entzog.

Die intermediäre Bildung von Morpholino- und 1,3-Dihydro-2-isoindolyl-nitren (**32** bzw. **18**) bei der Hydrazinolyse und bei der Reaktion mit Natriummethylat von **3b** bzw. **3c** bedeutet, dass aus den 1-Aminodiazen-1-oxiden **3** ($R = NR_2'$) das das semipolar gebundene O-Atom tragende N-Atom N(1) zusammen mit seinem Aminosubstituenten selektiv herausgeschält werden kann. Die Reaktion von **3b**

Schema 8



mit Diäthylamin zum Diäthylamino-nitren (**38**) impliziert das Herausschälen von N(1) allein ohne irgendeinen seiner Substituenten.

Wir danken Prof. Dr. A. S. Dreiding für materielle Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und für stimulierende Diskussion der strukturellen und mechanistischen Fragestellungen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Siehe [1].

2. Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Aminophthalimid (**4**) in Gegenwart der Nitrosoamine **2** ($R = NR_2$). - *Allgemeines Vorgehen.* Die Suspension von 3,24 g (20 mmol) **4**, 13.80 g (0,1 mol) K_2CO_3 ⁹⁾ und 20 mmol **2** ($R = NR_2$) in 250 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0° unter Rühren innert 30 Min. mit der Lösung von 10,2 g (20 mmol) $Pb(OAc)_4$ (87 ± 3 proz.) in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmen auf RT. wurde filtriert und der Filtrückstand 4mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen¹⁰⁾. Das nach Eindampfen des Filtrates und der Waschlösung bei 25°/15 Torr zurückbleibende Rohprodukt wurde gemäss den folgenden Angaben gereinigt.

⁹⁾ Der Zusatz von K_2CO_3 diente der Neutralisierung der dem käuflichen $Pb(OAc)_4$ anhaftenden und der bei dessen Reduktion frei werdenden Essigsäure. Dadurch wurde die säurekatalysierte Fragmentierung der Produkte **3** ($R = NR_2$) verhindert (s. Kap. 4) und die Abtrennung des in Essigsäure löslichen $Pb(OAc)_2$ von den in CH_2Cl_2 löslichen Produkten durch Filtration erleichtert.

¹⁰⁾ Beim in CH_2Cl_2 nur schlecht löslichen **3c** wurde der Filtrückstand mit 8mal 50 ml siedendem CH_2Cl_2 ausgewaschen.

2.1. *Reaktion mit Dimethylnitrosoamin (2a)*. Kristallisation des Rohproduktes aus 160 ml 96proz. Äthylalkohol ergab 3,55 g (76%) und aus der Mutterlauge noch 92 mg (2%) (*Z*)-1-Dimethylamino-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**3a**) in farblosen Nadeln, Smp. 170-172° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 263/13500; 240/16200 (S); 218/31100. - IR. (KBr): 3030w; 2925w; 1785m und 1730s (Imid-CO); 1610m; 1468m; 1430m; 1403m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 3,46/s, 6 H ((CH₃)₂N). - MS.: 218/2 (M-O); 147/30 (C₈H₅NO₂); 132/7 (C₈H₄O₂); 105/13; 104/100 (C₇H₄O); 103/10; 76/69 (C₆H₄); 74/28 ((CH₃)₂NNO).

C₁₀H₁₀N₄O₃ (234,22) Ber. C 51,28 H 4,30 N 23,92% Gef. C 51,47 H 4,06 N 23,74%

2.2. *Reaktion mit N-Nitrosomorpholin (2b)*. Kristallisation des Rohproduktes aus 200 ml 96proz. Äthylalkohol ergab 3,80 g (69%) (*Z*)-1-Morpholino-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**3b**) in hellgelben Nadeln, Smp. 182-183° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 262/11700; 240/16200 (S); 220/29600. - IR. (KBr): 3040w; 2982w; 2921w; 2865w; 1783m und 1725s (Imid-CO); 1610w; 1470m; 1460m; 1440m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 3,81/s, 8 H (O(CH₂)₂ und N(CH₂)₂). - MS.: 260/1 (M-O); 149/15; 147/9 (C₈H₅NO₂); 132/14 (C₈H₄O₂); 116/4 ((C₄H₈NO)NO); 105/26; 104/100 (C₇H₄O); 86/8 (N(CH₂)₂O(CH₂)₂); 76/84 (C₆H₄).

C₁₂H₁₂N₄O₄ (276,26) Ber. C 52,17 H 4,38 N 20,28% Gef. C 51,95 H 4,61 N 20,43%

2.3. *Reaktion mit N-Nitroso-1,3-dihydroisindol (2c)*, bereitet nach [23]. Kristallisation des Rohproduktes aus 500 ml CH₂Cl₂ ergab 2,13 g (35%) und aus der Mutterlauge noch 3 weitere Beuten von 1,62 g (27%), 616 mg (10%) und 308 mg (4%) (*Z*)-1-(1,3-Dihydro-2-isindolyl)-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**3c**) in glitzernden, farblosen Kriställchen, Smp. 220-222° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 271/12700; 264/14600; 240/12700 (S); 218/30500. - IR. (KBr): 3020w; 2940w; 2865w; 1782m und 1729s (Imid-CO); 1611m; 1470m; 1462m; 1431m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃ (gesättigte Lösung bei 50°): 8,0-7,6/symm. m, 4 H (Phthal-H); 7,31/s, 4 H (Aryl-H vom Dihydroisindol-Teil); 5,20/s, 4 H (CH₂NCH₂). - MS.: 292/0,5 (M-O); 248/8 ((C₈H₈N)NO); 147/11 (C₈H₅NO₂); 132/5 (C₈H₄O₂); 118/11 (C₈H₈N); 117/21 (C₈H₇N); 105/9; 104/100 (C₇H₄O); 103/5; 91/10; 90/12; 89/7; 76/27 (C₆H₄).

C₁₆H₁₂N₄O₃ (308,30) Ber. C 62,33 H 3,92 N 18,17% Gef. C 62,59 H 3,66 N 18,08%

2.4. *Reaktion mit Diphenylnitrosoamin (2d)*. Rasche Filtration des nach anal. DC. noch beträchtliche Mengen **2d** enthaltenden Rohproduktes in CH₂Cl₂ durch 100 g neutrales Aluminiumoxid und Kristallisation der unter teilweiser Zersetzung auf der Chromatographiesäule schnell wandernden orange-roten Fraktion aus CH₂Cl₂/Cyclohexan 1:5 ergaben 510 mg (7%) (*Z*)-1-Diphenylamino-2-phthalimido-diazen-1-oxid (**3d**) in gelblichen Nadelchen, Smp. 131-132° (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. (C₂H₅OH): 287/9500 (S); 240/22310 (S); 219/34690. - IR. (KBr): 3065w; 1792m und 1726s (Imid-CO); 1610w; 1590m; 1495m; 1470m; 1450m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,9-7,5/symm. m, 4 H (Phthal-H); 7,5-7,3/m, 10 H (2mal Phenyl-H). - MS.: 358/1 (M); 341/1 (M-OH); 186/7; 185/47; 184/14; 183/10; 170/11; 169/48; 168/42; 167/23; 166/6; 148/11; 147/100 (C₈H₅NO₂); 105/7; 104/62 (C₇H₄O); 103/16; 77/14 (C₆H₅); 76/51 (C₆H₄).

C₂₀H₁₄N₄O₃ (358,36) Ber. C 67,03 H 3,94 N 15,63% Gef. C 66,88 H 3,91 N 15,30%

3. *Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid (4) in Gegenwart von (3-Methylbutyl)nitrit (2e)*. - Die Suspension von 1,62 g (10 mmol) **4**, 6,90 g (50 mmol) K₂CO₃⁹) und 1,17 g (10 mmol) **2e** in 150 ml CH₂Cl₂ wurde inert 20 Min. unter Rühren bei 0° mit der Lösung von 5,10 g (10 mmol) Pb(OAc)₄ (87 ± 3proz.) in 50 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Erwärmen auf RT. wurde filtriert und der Filtrückstand 4mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Das bei 35°/15 Torr eingedampfte Filtrat enthielt 1,54 g Rohprodukt als gelb-bräunliches Kristallgemenge, das nur z.T. in CDCl₃ löslich war [¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃) des löslichen Teils: 8,0-7,5/m]. Chromatographie an 40 g Kieselgel mit CH₂Cl₂/Essigester 9:1 ergab 1,25 g (85%) Phthalimid (**7**), Smp. 227-231° ([24]: 238°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **7**.

4. *Photolyse der (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide 3 (R = NR₂)*. - 4.1. *Bestrahlung durch ein Pyrexglasfilter*. Die Lösungen von jeweils 1,5 mmol **3a** bzw. **3b** sowohl in 200 ml CH₂Cl₂ als auch in 200 ml CH₃CN wurden 60 Min. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch ein Pyrexglasfilter bestrahlt und dann bei 25-30°/15 Torr eingedampft. Der Rückstand bestand nach

$^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) aus jeweils $85 \pm 3\%$ unverändertem Ausgangsmaterial (s. 2.1 bzw. 2.2) sowie $15 \pm 3\%$ Phthalimidoderivat (*m* bei 8,0–7,5 ppm mit einer um $15 \pm 3\%$ erhöhten Intensität relativ zu den Signalen des Aminosubstituenten in **3a** bzw. **3b** bei 3,46 bzw. 3,18 ppm) und – nach Bestrahlung von **3b** – aus 16% **2b** (im $^1\text{H-NMR}$. identisch mit in 2.3 eingesetztem **2b**).

Nach Bestrahlen von **3a** in CH_2Cl_2 kristallisierten im Rohprodukt aus 5 ml CH_2Cl_2 18 mg (12%) **7**, Smp. 222–226° (s. 3).

4.2. *Bestrahlen von 3a in Gegenwart von Cyclohexen durch ein Quarzglasfilter*. Die Lösung von 234 mg (1,0 mmol) **3a** und 2,26 g (30 mmol) Cyclohexen in 150 ml CH_3CN wurde 120 Min. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch ein Quarzglasfilter bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und von **2a** (im GC. identifiziert) wurde der Rückstand an 30 g neutralem Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 /Essigester 4:1 chromatographiert und ergab: a) Aus 50 ml schwach gelbem Eluat 97 mg (40%) 7-Phthalimido-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (**8**), Smp. 135–136° ([12]; 137°). – IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **8**, bereitet nach [12]. b) Aus 150 ml farblosem Eluat 78 mg (53%) **7**, Smp. 228–232° (s. 3).

5. Säurekatalysierte Fragmentierung von **3a**. – 5.1. *In CDCl_3 mit CF_3COOH* . Die Lösung von 117 mg (0,5 mmol) **3a** in 0,6 ml CDCl_3 wurde mit 6 Tropfen CF_3COOH versetzt und die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt, bis nach 24 Std. das Signal beider CH_3 -Gruppen von **3a** (3,46 ppm) verschwunden und stattdessen als einzige Signale zwischen 6,0 und 1,0 ppm diejenigen der CH_3 -Gruppen von **2a** bei 3,80 und 3,23 ppm vorhanden waren. Dann wurden 12 mg (16%) kristallin abgeschiedenes **7** abfiltriert, Smp. 230–231° (s. 3). Nach Eindampfen des Filtrates ergab Kugelrohrdestillation bei 60–70°/15 Torr 33 mg (89%) **2a** als hellgelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit dem von authentischem **2a**.

5.2. *In Gegenwart von Dimethylsulfoxid*. Die Lösung von 234 mg (1,0 mmol) **3a** und 550 mg (7,0 mmol) Dimethylsulfoxid in 20 ml CH_2Cl_2 wurde mit 5 ml CF_3COOH versetzt. Nach 15 Std. bei RT. wurden das Lösungsmittel und CF_3COOH bei 30°/11 Torr abgezogen und aus dem Rückstand durch Kugelrohrdestillation bei 70°/15 Torr 64 mg (86%) **2a** erhalten (s. 5.1). Der Rückstand der Kugelrohrdestillation bestand aus 229 mg (96%) S,S-Dimethyl-N-phthalimido-sulfoximid (**13**), Smp. 198–203° ([14]; 208–210°). – IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **13**, bereitet nach [14].

6. Hydrazinolyse der 1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($\text{R} = \text{NR}_2$). – 6.1. *Hydrazinolyse von 3b*. Die Suspension von 276 mg (1,0 mmol) **3b** in 15 ml Äther wurde bei 0° unter Rühren mit 5 ml $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt, wobei heftige Gasentwicklung auftrat. Nach 2 Std. wurde auf RT. erwärmt und die nun klare Lösung 5mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Eindampfen der über K_2CO_3 getrockneten Ätherphase bei 10°/30 Torr ergab 155 mg (53:47)-Gemisch aus Morpholin (**14**; Ausbeute 94%) und Hydrazin, identifiziert durch GC. und $^1\text{H-NMR}$. im Vergleich zu authentischen Gemischen von **14** und Hydrazin.

Aus der Hydrazinphase fielen nach Verdünnen mit 10 ml Wasser und Ansäuern mit 10proz. wässriger Salzsäure 160 mg (99%) N,N'-Phthaloylhydrazin (**15**) aus, Smp. 337–339° ([18]; 341–344°). – IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem **15**, bereitet nach [18].

6.2. *Hydrazinolyse von 3c*. Wie bei 6.1, mit 308 mg (1,0 mmol) **3c**. Nach 2 Std. wurde auf RT. erwärmt und noch 12 Std. weitergerührt. Aufarbeiten wie bei 6.1 und Eindampfen bei 20°/11 Torr ergaben 199 mg gelbes Öl. Chromatographie an 8 g Aluminiumoxid mit Pentan und dann CH_2Cl_2 ergab: a) 31 mg (30%) 6'-Methyliden-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-spiro-1'-cyclohexa-2',4'-dien (**17**) als goldgelbes Öl. – IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit den Angaben in [16]. b) 71 mg (60%) 1,3-Dihydroisoindol (**16**) als farbloses Öl. – IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem **16**, bereitet nach [25]. Aus der Hydrazinphase wurden wie bei 6.1 158 mg (97%) **15** gewonnen, Smp. 335–338° (s. 6.1).

7. Reaktion der (Z)-1-Amino-2-phthalimido-diazen-1-oxide **3** ($\text{R} = \text{NR}_2$) mit Natriummethylat. – 7.1. *Umsetzung von 3b*. Die Lösung von 276 mg (1,0 mmol) **3b** in 35 ml Dioxan/ CH_3OH 6:1 wurde bei RT. mit 216 mg (4,0 mmol) NaOCH_3 versetzt und 3 Std. gerührt. Zugabe von 30 ml Wasser, 3mal Ausschütteln mit je 40 ml Äther, Trocknen der Ätherphase über K_2CO_3 und Eindampfen bei 20°/15 Torr ergaben 76 mg (76%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines 1,2-Dimorpholinodiazen (**31**), Smp. 145–153° (Zers. unter Gasentwicklung) bzw. nach Kristallisation aus Essigester 71 mg (71%) analytisch reines **31**, Smp. 153–154° (Zers. unter Gasentwicklung; [21]; 157°). – UV. (Cyclohexan)

und IR. (KBr): identisch mit den Angaben in [21]. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 3,9-3,6/*m*, 8 H (2mal CH_2OCH_2); 3,3-3,0/*m*, 8 H (2mal CH_2NCH_2).

Ausschütteln der mit 10proz. wässriger Salzsäure angesäuerten Wasserphase 3mal mit je 40 ml CH_2Cl_2 , Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Eindampfen bei 50°/15 Torr ergaben nach Kristallisation aus C_6H_6 167 mg (93%) *Phthalsäure-monomethylester* (33), Smp. 182-183° ([26]: 182,5°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem 33, bereitet nach [26]. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 10,28/*br. s*, 1H, auswaschbar mit D_2O (COOH); 7,9-7,3/*m*, 4 H (Phthal-H); 3,80/*s*, 3 H (CH_3O).

7.2. *Umsetzung von 3c*. Wie bei 7.1 wurden 308 mg (1,0 mmol) 3c in 85 ml Dioxan/ CH_3OH 16:1 mit NaOCH_3 umgesetzt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und 3mal Ausschütteln mit je 50 ml Äther, ergab Aufarbeitung wie bei 7.1 164 mg gelbes Öl, das nach Chromatographie an 10 g Aluminiumoxid mit Pentan 64 mg (62%) 17 als gelbes Öl ergab (s. 6.2).

Wie bei 7.1 wurden aus der Wasserphase 149 mg (83%) 33 erhalten, Smp. 180-182° (s. 7.1).

8. *Umsetzung von 3b mit Diäthylamin*. - Die Lösung von 276 mg (1,0 mmol) 3b in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. innert 15 Min. unter Rühren zur Lösung von 2 ml Diäthylamin in 5 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei Gasentwicklung auftrat. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurden aus dem Gemisch im Kugelrohrfen bei 0°/20 Torr das Lösungsmittel und das überschüssige Diäthylamin abgezogen und dann bei 25°/10 Torr 68 mg (78%) *Morpholin* (14) destilliert. - IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit authentischem 14.

Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Äther nach Versetzen mit 5 ml 1N NaOH, Trocknen der Ätherphase über K_2CO_3 und Eindampfen bei 25°/15 Torr ergaben ein gelbliches Öl, aus dem durch präp. DC. an basischem Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 /Hexan 1:1 die *Fractionen a* und *b* isoliert wurden. *Fraktion a*: Die Zone mit Rf 0,6-0,7 ergab 32 mg (38%) 1,1,4,4-*Tetraäthyl-2-tetrazen* (34) als farbloses Öl. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): identisch mit den Angaben in [22]. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): identisch mit den Angaben in [27].

Fraktion b: Die Zone mit Rf 0,5-0,55 ergab 19 mg (20%) 1,1-Diäthyl-4,4-(3-oxapentamethylen)-2-tetrazen (35) als farbloses Öl. - UV. (Cyclohexan): 285/9780. - IR. (Film): 3020w; 2982m; 2920m; 2865m; 1462m; 1455m. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 3,8-3,5/*m*, 4 H (CH_2OCH_2); 3,31/*qa*, *J*=7,5, 4 H (2mal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 3,2-2,9/*m*, 4 H (CH_2NCH_2); 1,10/*t*, *J*=7,5, 6 H (2mal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (186,26) Ber. C 51,58 H 9,74 N 30,08% Gef. C 51,11 H 9,96 N 29,74%

Ausschütteln der mit 10proz. wässriger Salzsäure angesäuerten Wasserphase der Ätherextraktion (3mal mit je 40 ml CH_2Cl_2), Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Eindampfen bei 30°/15 Torr ergab nach Befeuchten mit etwas Äther 186 mg (84%) N,N-Diäthylphthalamidsäure (36), Smp. 149-151° ([28]: 153°). - IR. (KBr): identisch mit dem von authentischem 36, bereitet nach [28]. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 10,22/*br. s*, 1H, auswaschbar mit D_2O (COOH); 8,1-7,8/*m*, 1H, und 7,6-7,1/*m*, 3 H (Phthal-H); 3,55/*qa*, *J*=7,5, und 3,09/*qa*, *J*=7,5, zusammen 4 H im Verhältnis 52:48 (2mal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ von zwei Amidkonformeren); 1,22/*t*, *J*=7,5, und 0,98/*t*, *J*=7,5, zusammen 6 H (2mal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ von zwei Amidkonformeren).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Hoesch & B. Köppel, *Helv. Chim. Acta* 64, 864 (1981).
- [2] L. Hoesch, J. Bieri, J. P. Declercq, G. Germain & M. van Meerssche, *Helv. Chim. Acta* 64, 905 (1981).
- [3] C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 60, 831 (1977).
- [4] T. A. Bryce & J. R. Maxwell, *Chem. Commun.* 1965, 206; R. Grigg & B. D. Odell, *J. Chem. Soc. (C)* 1966, 218; J. H. Bowie, S.-O. Lawesson, B. S. Larsen, G. E. Lewis & G. Schroll, *J. Aust. Chem.* 21, 2031 (1968).
- [5] S. W. Tam, in 'The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups', 'Mass Spectra of Hydrazo, Azo and Azoxy Compounds', Herausgeber S. Patai, Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1975, S. 109.
- [6] J. H. Beynon, R. A. Saunders & A. E. Williams, *Ind. Chim. Belge* 1964, 311.
- [7] G. Schroll, R. G. Cooks, P. Klemmensen & S.-O. Lawesson, *Arkiv Kemi* 28, 413 (1968).

- [8] *J. Epszajn & A. R. Katrizky*, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4739.
- [9] *A. H. Lamberton, I. O. Sutherland, J. E. Thorpe & H. M. Yusuf*, *J. Chem. Soc. (B)* 1968, 6.
- [10] *H.-O. Kalinowski & H. Kessler*, *Topics in Stereochemistry* 7, 295 (1973).
- [11] *L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* 58, 980 (1975).
- [12] *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees*, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 576.
- [13] *D. Seebach, R. Dach, D. Enders, B. Renger, M. Jansen & G. Brachtel*, *Helv. Chim. Acta* 61, 1622 (1978).
- [14] *D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist & C. W. Rees*, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 1317.
- [15] *D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta* 55, 1276 (1972).
- [16] *L. A. Errede*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 949 (1961).
- [17] *L. A. Carpino*, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2196 (1962).
- [18] *H. D. K. Drew & H. H. Hatt*, *J. Chem. Soc.* 1937, 16.
- [19] *D. M. Lemal*, in 'Nitrenes', 'Aminonitrenes (1,1-Diazenes)', Herausgeber W. Lwowski, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970, S. 345.
- [20] *W. D. Hinsberg, III & P. B. Dervan*, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6142 (1979).
- [21] *J. Bathnagar & M. V. George*, *J. Org. Chem.* 33, 2407 (1968).
- [22] *W. R. McBride & E. M. Bens*, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5546 (1956).
- [23] *W. Baker, J. F. W. McOmie & D. R. Preston*, *J. Chem. Soc.* 1961, 2971.
- [24] *The Chemical Rubber Company*, 'Handbook of Chemistry and Physics', 50th Edition, Cleveland, Ohio 1969.
- [25] *J. Bornstein, S. C. Lashua & A. P. Boiselle*, *J. Org. Chem.* 22, 1255 (1957).
- [26] *J. Walker*, *J. Chem. Soc.* 61, 696 (1892).
- [27] *D. M. Lemal, F. Menger & E. Coats*, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2395 (1964).
- [28] *N. Maxim*, *Ann. Chim.* [10] 9, 55 (1928).