

113. Azimine. V¹⁾. Untersuchungen zur Stereoisomerie an der N(2),N(3)-Bindung von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen

von Christian Leuenberger²⁾, Lienhard Hoesch und André S. Dreiding

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

Herrn Prof. Dr. Conrad Hans Eugster zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

(5.III.81)

Azimes. V. Investigation on the Stereoisomerism Around the N(2),N(3) Bond in 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimines

Summary

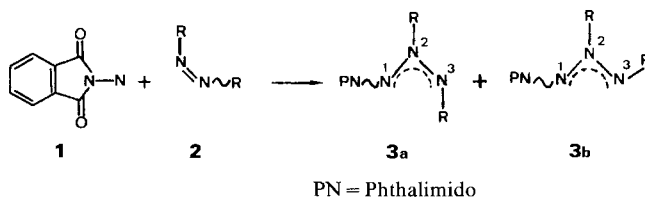
2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentylene)-1-phthalimido-azimine (**7**) and isomerically pure (2*Z*)- and (2*E*)-2,3-diisopropyl-1-phthalimido-azimine (**9a** and **9b**) were prepared by the addition of phthalimido-nitrene (**1**) to 2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**6**) and to (*E*)- and (*Z*)-1,1'-dimethylazoethane (**8a** and **8b**), respectively. Comparison of their UV. spectra with those of two stereoisomeric azimines of known configuration, namely (1*E*,2*Z*)- and (1*Z*,2*E*)-2,3-dimethyl-1-phthalimido-azimine (**5a** and **5b**), reveals that 2,3-dialkyl-1-phthalimido-azimines with (2*Z*)-configuration are characterized by a shoulder at about 258 nm ($\epsilon \approx 14,000$) and those with (2*E*)-configuration by a maximum at 270–278 nm ($\epsilon \approx 10,000$). The (2*E*)-azimine **9b** isomerizes under acid catalysis as well as thermally and photochemically into the more stable (2*Z*)-isomer **9a**. Under the last two conditions the isomerization is accompanied by a slower fragmentation with loss of nitrogen into *N,N'*-diisopropyl-*N,N'*-phthaloylhydrazine (**4**, R = iso-C₃H₇). The same fragmentation was also observed on thermolysis and photolysis of the (2*Z*)-isomer **9a**. The kinetic parameters for the thermal isomerization of **9b** (they fit first-order plots) and for the fragmentation of **9a** and **9b** were determined by ¹H-NMR. spectroscopy in benzene, trichloromethane and acetonitrile. In the photolysis of **9a** or **9b** the fragmentation is accompanied by dissociation into the azo compounds **8a** or **8b** and the nitrene **1**, the latter being subject to trapping by cyclohexene. With the azimine **7**, an analogous thermal fragmentation was observed to give *N,N'*-(*cis*-1,3-cyclopentylene)-*N,N'*-phthaloylhydrazine (**15**), but more energetic conditions were required than with **9**. Photolysis of **7** led exclusively to dissociation into the azo compound **6** and the nitrene **1**, perhaps because the fragmentation of **7** is prevented by ring strain.

1. Einleitung. - Unter den durch Addition von Phthalimido-nitren (**1**) an Azoverbindungen **2** leicht zugänglichen Aziminen **3a** und **3b** [2] (*Schema 1*) sind die

¹⁾ Teil IV siehe [1].

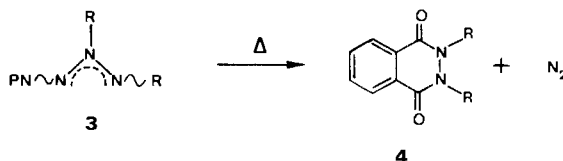
²⁾ Aus der geplanten Dissertation von Ch. Leuenberger.

Schema 1



2,3-aliphatisch substituierten **3** (R = Alkyl) im Vergleich zu den aromatisch substituierten **3** (R = Aryl) noch relativ wenig untersucht worden. Insbesondere sind einige mit ihrer Konfiguration an der N(2),N(3)-Bindung zusammenhängende Fragen ungelöst: 1) Lassen sich für **3** mit R = Alkyl die UV.-Spektren zur Ableitung der Konfiguration an N(2),N(3) heranziehen? 2) Sind aliphatisch substituierte **3** (R = Alkyl) allgemein thermisch resistenter gegen Stereoisomerisierung (**3a** \rightleftharpoons **3b**) als aromatisch substituierte (vgl. [2])? 3) Gibt es auch eine photolytische Stereoisomerisierung? 4) Ist die Geschwindigkeit der thermischen, stickstoffabspaltenden Fragmentierung von **3** zu *N,N'*-Phthaloyl-hydrazinen **4** (Schema 2) von deren Konfiguration an N(2),N(3) abhängig (vgl. [2])? Eine Beantwortung dieser Fragen war durch die vor kurzem erfolgte röntgenographische Bestimmung der Konfiguration der beiden stereoisomeren Dimethyl-azimine **5a** und **5b** [3] in den Bereich des Möglichen gerückt.

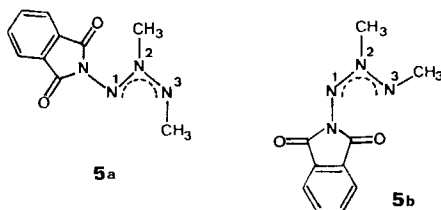
Schema 2



2. Die UV.-Spektren von (2*Z*)- und (2*E*)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (5a und 5b). - Die UV.-Spektren von **5a** und **5b** in Äthanol wurden einmal gegenüber reinem Lösungsmittel (Messung a) und einmal gegenüber einer äquimolaren Lösung von Phthalimid in Äthanol (Messung b) aufgenommen. Die Resultate sind in *Tabelle 1* angegeben³⁾. Die Strukturdaten von sowohl **5a** wie auch **5b** im Kristallgitter legen nahe (s. [3])⁴⁾, dass die Phthalimido-Teilstruktur und die Azimin-Teilstruktur separate, d. h. nicht miteinander konjugierte, delokali-

³⁾ Die in [2] angegebenen UV.-Absorptionen für **5a** und **5b** sind falsch und müssen durch die hier aufgeführten Daten ersetzt werden. Für andere Azimine **3** sind die Angaben in [2] zwar richtig, aber unvollständig: So hat (2*E*)-2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimin (**3b**, R = *p*-Tolyl) noch ein Maximum bei 221 nm ($\epsilon = 37200$), und (2*Z*)-2,3-Di-(*a*-phenyläthyl)-1-phthalimido-azimin (**3a**, R = CH(C₆H₅)CH₃) hat noch zusätzliche Maxima bei 244 ($\epsilon = 21000$), 236 ($\epsilon = 13300$) und 220 nm ($\epsilon = 28400$).

⁴⁾ Die IR.-Spektren sowohl von **5a** wie auch von **5b** weisen in fester Phase (KBr-Pressling) keine signifikanten Unterschiede zu den entsprechenden Spektren in Lösung (Trichlormethan) auf (s. [2]); deshalb dürften die aus den Röntgenstrukturanalysen [3] erhaltenen Befunde bezüglich des Torsionswinkels (ca. 90°) um die Phthalimido, N(1)-Bindung (wie übrigens auch bezüglich der bevorzugten Konfiguration an N(1),N(2), vgl. Kap. 5) für **5a** und **5b** auch in Lösung zutreffen.



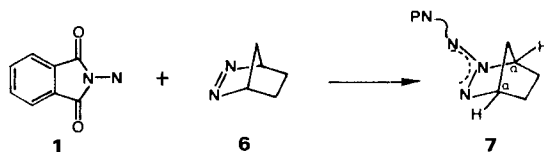
sierte Systeme darstellen. Dann müssten sich die UV.-Messungen a und b für die gleiche Substanz nur im Bereich der Phthalimid-Absorption (Max. bei 291 ($\epsilon = 1410$), 238 (10700) und 229,5 (16200) nm [4]) unterscheiden. In der Tat sind sich die längerwelligen Absorptionen (> 245 nm) nach den zwei Messmethoden in Wellenlänge und Intensität sehr ähnlich, und zwar sowohl bei **5a** wie auch bei **5b**. Hingegen zeigt sich ein Unterschied zwischen den zwei Stereoisomeren **5a** und **5b** in diesem längerwelligen Bereich (kursiv gedruckt): Das (2*Z*)-Isomere **5a** zeigt nämlich eine Schulter bei 258 nm ($\epsilon = 13800$), das (2*E*)-Isomere **5b** ein Maximum bei 276 nm ($\epsilon = 9500$).

3. Synthese und Eigenschaften eines an N(2),N(3) konfiguratv fixierten (2*E*)-Azimins. - Zum Vergleich mit dem (2*E*)-Isomeren **5b** benötigten wir ein weiteres 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimin mit sicherer (*E*)-Konfiguration an N(2),N(3). Addition von oxydativ erzeugtem Phthalimido-nitren (**1**; vgl. [2]) an 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (**6**; Schema 3) ergab in 90% Ausbeute das Azimin **7**, dessen Konstitution aus seinen Spektraldaten (IR., $^1\text{H-NMR.}$, MS., s. exper. Teil) folgt und dessen Konfiguration an N(2),N(3) durch das Ringsystem fixiert ist. Wie bei anderen 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen, insbesondere solchen mit (2*E*)-Konfi-

Tabelle 1. Vergleich der UV.-Spektren (in nm(ϵ)) von **5a** und **9a** ((2*Z*)-Konfiguration) mit denjenigen von **5b**, **9b** und **7** ((2*E*)-Konfiguration) in Äthanol. Methode a: aufgenommen gegenüber Äthanol. Methode b: aufgenommen gegenüber Äthanol mit Phthalimid.

(2 <i>Z</i>)-Isomere		(2 <i>E</i>)-Isomere	
Methode a	Methode b	Methode a	Methode b
5a		5b	
Max. 218 (26200)	Max. 227 (6800)	Max. 218 (29500)	Max. 225 (7300)
Sch. 238 (19500)	Max. 235 (10700)	Sch. 234 (17200)	Max. 234 (7700)
Max. 243 (19600)	Max. 244 (19100)	Sch. 241 (14300)	Max. 243 (12700)
Sch. 258 (13800)	Sch. 259 (13300)	Max. 276 (9500)	Max. 274 (8600)
	Sch. 306 (2300)		
9a		9b	
Max. 221 (27000)	Max. 227 (9800)	Max. 218 (30200)	Max. 227 (7300)
Sch. 238 (18700)	Max. 233 (11000)	Sch. 234 (17800)	Max. 234 (7500)
Sch. 244 (17700)	Max. 245 (18400)	Sch. 242 (14500)	Max. 244 (11900)
Sch. 261 (14700)	Sch. 258 (14600)	Max. 278 (8900)	Max. 276 (7800)
	Sch. 306 (3700)		
		7	
		Max 218 (30800)	Max. 225 (8800)
		Sch. 233 (17700)	Max. 234 (9600)
		Sch. 240 (15500)	Max. 242 (14700)
		Max. 271 (11300)	Max. 270 (11700)

Schema 3



guration (vgl. [2] und Kap. 4), absorbieren die beiden α -ständigen Protonen (hier an den Brückenköpfen) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** bei recht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta=0,59$ ppm)⁵.

Die UV.-Absorptionen des (2*E*)-konfigurierten bicyclischen Azimins **7** sind in *Tabelle 1* aufgeführt (s. auch Kap. 2). Offensichtlich besteht eine Ähnlichkeit des Maximums bei 271 nm (kursiv gedruckt) von **7** mit demjenigen des (2*E*)-konfigurierten Dimethyl-azimins **5b** bei 276 nm.

4. Addition von Phthalimido-nitren (1) an (E)- und (Z)-1,1'-Dimethylazoäthan (8a und 8b). – Zum Vergleich der UV.-Spektren benötigten wir ein weiteres Stereoisomerenpaar von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen **3** (R = Alkyl) mit bekannter Konfiguration an N(2),N(3). Dazu addierten wir das oxydativ erzeugte Phthalimido-nitren (**1**; vgl. [2]) an reines (E)- oder (Z)-1,1'-Dimethylazoäthan (**8a** oder **8b**), welche leicht zugänglich sind [7] [8]. Wie erwartet (vgl. [2]) erhielten wir aus **8a** das (2*Z*)-Azimin **9a** in 30% und aus **8b** das (2*E*)-Isomere **9b** in 90% Ausbeute. In beiden Fällen war die Nitrenaddition zu mindestens 95% stereospezifisch, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte zeigten, wo jeweils nicht einmal Spuren des anderen Isomeren erkennbar waren.

Das (2*E*)-Isomere **9b** liess sich nur isolieren, wenn das Rohprodukt durch Filtration über Kaliumcarbonat gereinigt wurde. Filtration von **9b** über Kieselgel – die bisher von uns gebrauchte Isolierungsmethode für 1-Phthalimido-azimine **3** [2] – resultierte in vollständiger Isomerisierung zu **9a** (s. Kap. 6).



Die Konstitution von **9a** und **9b** folgt aus dem Vergleich ihrer Spektraleigenschaften (IR., $^1\text{H-NMR}$., MS., s. exper. Teil) mit denen der früher beschriebenen 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine **3** (R = Alkyl) [2]. Die Konfiguration an N(2),N(3) von **9a** und **9b** ergibt sich hauptsächlich aus der hohen Stereospezifität bei der Bildung. Die Konfigurationszuordnung ist in Einklang mit dem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für stereoisomere 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine **3** (R = Alkyl) festgestellten, anscheinend charakteristischen Unterschied der chemischen Verschiebungen der α -Protonen der beiden Alkylsubstituenten: Diese $\Delta\delta$ -Werte sind grösser bei *cis*- (**5b**: 0,67 ppm [2]; **7**: 0,59 ppm; **9b**: 0,88 ppm) als bei *trans*-Lage der Alkylsubstituenten (**5a**: 0,42 ppm; **9a**: 0,34 ppm; weitere Bei-

⁵) Von beiläufigem Interesse ist, dass bei einigen, strukturell mit **7** verwandten Azoxyverbindungen die beiden α -Protonen trotz Heterotopie bei fast gleicher chemischer Verschiebung absorbieren [5]; hier zeigen sich Grenzen der Analogie zwischen Azoxyverbindungen und 1-Phthalimido-aziminen **3** (vgl. [1] [2] [6]).

spiele in [2])⁶). Wir nehmen an, dass das bei tieferem Feld absorbierende α -Proton dem Alkylsubstituenten am positiv polarisierten N(2) (s. [6]) zukommt⁷).

Die UV.-Daten von **9a** (2*Z*) und **9b** (2*E*) sind in *Tabelle 1* aufgeführt (vgl. auch Kap. 2). Die charakteristischen Werte (kursiv gedruckt) stimmen mit denjenigen der anderen (2*Z*)- und (2*E*)-Isomeren gut überein.

5. Stereoisomerie von 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen. – Bei 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-aziminen **3** (R = Alkyl) dürfte die (2*Z*)-Konfiguration durch eine Schulter bei etwa 258 nm ($\epsilon \approx 14\,000$) und die (2*E*)-Konfiguration durch ein Maximum bei 270–278 nm ($\epsilon = 9000$ –11 000) charakterisiert sein (vgl. *Tab. 1*).

Dieses UV.-Kriterium liefert auch ein weiteres Argument für die früher [2] nur unter Vorbehalten angenommene (2*Z*)-Konfiguration der jeweils als Hauptprodukt der Addition von Phthalimido-nitren (**1**) an (*E*)-Azoäthan bzw. an (*E*)-1,1'-Diphenylazoäthan isolierten 1-Phthalimido-azimine **3** (R = CH₂CH₃ bzw. CH(C₆H₅)CH₃). Dabei tritt im α -Phenyläthylderivat die an sich zu erwartende Schulter durch Überlagerung mit der UV.-Absorption der Phenylgruppen als Maximum auf (vgl. *Tab. 1* in [2]).

Es ist von Interesse, dass dieser Unterschied im UV.-Spektrum ähnlich demjenigen zwischen (*Z*)- und (*E*)-Azoxyalkanen ist (Max. bei 220 ± 3 bzw. 230 ± 3 nm, mit $\epsilon = 7000$ bzw. 8000) [10], denn Azimine und Azoxyverbindungen sind einander bezüglich der 1,3-dipolaren Funktion verwandt (vgl. [2]). Im Falle der Azimine ist der Unterschied allerdings grösser, und die betreffenden Absorptionen sind um *ca.* 40 nm bathochrom verschoben.

Was die Konfiguration von **9a** bzw. **9b** und **7** an der N(1),N(2)-Bindung anbetrifft, nehmen wir für **9a** die (*E*)- und für **9b** sowie **7** die (*Z*)-Konfiguration an. Die Annahme stützt sich auf dasselbe Argument, welches für die Ableitung der Konfigurationen von **5a** und **5b** in Lösung aus ihnen röntgenographisch festgestellten Strukturen verwendet wurde [2] (vgl. auch Fussnote 4), nämlich: die Konfiguration an N(1),N(2) von 1-Phthalimido-aziminen ist so schnell umwandelbar, dass sie sich der langsamer umwandelbaren Konfiguration an N(2),N(3) anpasst (vgl. auch [1]). Dabei dürften abstossende Wechselwirkungen eine Rolle spielen, welche in (*E*,*Z*)-Aziminen geringer sind als in (*E*,*E*)- oder (*Z*,*Z*)-Aziminen⁸).

Es sei erwähnt, dass die oben beschriebenen charakteristischen Spektralunterschiede der stereoisomeren 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine durchaus auch auf unterschiedliche Anordnungen an *beiden* Aziminbindungen zurückgeführt werden könnten.

⁶) Analoge Unterschiede wurden in den ¹H-NMR.-Spektren von stereoisomeren, offenkettigen Azoxyalkanen festgestellt [7] (vgl. aber auch Fussnote 5).

⁷) Für die Tieffeldverschiebung der α -Proton von Alkylgruppen, die an formal positiv geladene N-Atome gebunden sind, sei z. B. auf die ¹H-NMR.-Signale der Methylgruppen von Trimethylamin (2,18 ppm) und von Trimethylammonium-*N*-nitroimid (3,52 ppm) [9] verwiesen.

⁸) Entsprechend dieser Hypothese, nach der die N(1),N(2)-Bindung von 1-Phthalimido-aziminen **3** kein unabhängiges Stereoelement ist, wird in der vorliegenden Arbeit die Konfiguration dieser Bindung in den Namen von **3** nicht angegeben. Es ist noch unsicher, ob die Azimin-Funktion auch in anderen Aziminen (ausser den Phthalimino-aziminen, wo eine schnelle Drehbarkeit um die Phthalimido,N(1)-Bindung besonders plausibel erscheint) nur *ein* Stereoelement darstellt, oder – wie theoretisch möglich – deren zwei.

6. Stereoisomerisierungen von (2Z)- und (2E)-1-Phthalimido-aziminen 3a und 3b. - Unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen beobachteten wir Stereoisomerisierung im Isomerenpaar **9a/9b**, nämlich säurekatalytisch, thermisch und photolytisch. In den beiden letzteren Fällen trat ausserdem eine Fragmentierung ein, weshalb sie in Kap. 7 und 8 behandelt werden.

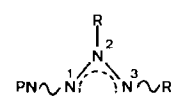


Die bei der Chromatographie des (2E)-Isomeren **9b** an Kieselgel aufgefundene vollständige Isomerisierung in das (2Z)-Isomere **9a** (s. Kap. 4) ist offenbar eine säurekatalysierte Reaktion, denn auch katalytische Mengen von Trifluoressigsäure oder Zinkchlorid bewirken schon bei Raumtemperatur eine rasche und vollständige Umwandlung von **9b** in **9a**. Im thermodynamischen Gleichgewicht **9a/9b** liegt also praktisch nur das (2Z)-Isomere **9a** vor, was eine Folge relativ grosser 1,4-Spannung der *cis*-ständigen Isopropylgruppen in **9b** sein dürfte.

Auch die isomeren (2Z)- und (2E)-2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimine (**3a** bzw. **3b**, R = *p*-CH₃C₆H₄) lassen sich in Deuteriotrichlormethan durch katalytische Mengen Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur bis zum thermodynamischen Gleichgewicht (48:52, wie bei der thermischen Isomerisierung [2]) ineinander überführen. Ebenso bildet sich aus **5a** in Deuteriotrichlormethan mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur ein (93:7)-Gemisch von **5a** und **5b**, was etwa dem Verhältnis entspricht, das bei deren Isolierung aus der Reaktion des Phthalimidonitrens (**1**) mit (*E*)-Azomethan beobachtet wird [2].

Tabelle 2 fasst die (2Z/2E)-Verhältnisse von vier 1-Phthalimidoaziminen **3** im Gleichgewicht zusammen. Die unterschiedlichen Verhältnisse der dialkylsubstituierten Azimine einerseits und der diarylsubstituierten Azimine andererseits dürften sterisch bedingt sein: die flachen Arylsubstituenten können der gegenseitigen 1,4-Spannung im (2E)-Isomeren **3b** durch Torsion um die N, Aryl-Bindungen ausweichen (vgl. auch oben). Der damit verbundene Konjugationsverlust zeigt sich in den kleineren Extinktionswerten der langwelligen UV.-Maxima der (2E)-2,3-Diaryl-1-phthalimido-azimine **3b** (R = Aryl) im Vergleich zu denjenigen ihrer (2Z)-Isomeren [2].

Die bemerkenswert milde Säurekatalyse der Stereoisomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen **3** (R = Alkyl oder Aryl) dürfte eine Besonderheit der Aziminfunktion im Vergleich zu anderen 1,3-dipolaren System sein. In Schema 4

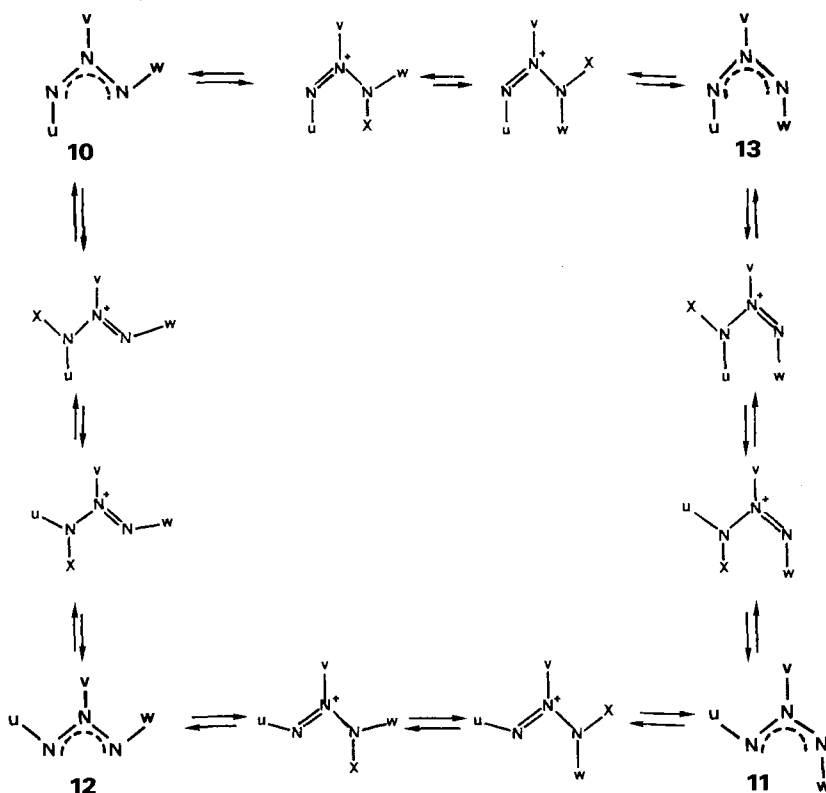
Tabelle 2. (2Z/2E)-Verhältnisse von 1-Phthalimido-aziminen **3** im thermodynamischen Gleichgewicht

R	(2Z):(2E)	
CH ₃ -	93 : 7 ^a)	 <p>3: PN = Phthalimido</p>
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -	100 : 0 ^a)	
CH ₃ - 	48 : 52 ^a)	
	29 : 71 ^b)	

^a) CDCl₃/kat. CF₃COOH/20°C; ¹H-NMR.-spektroskopisch bestimmt.

^b) CDCl₃/1 Std./60°C; isolierte Stereoisomere.

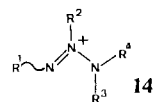
Schema 4



ist dies allgemein für die Azimine dargestellt (s. 10-13). Protonierung ($X=H$) bzw. Komplexierung ($X=$ Lewis-Säure) an einem der endständigen N-Atome führt in jedem Fall (Stereoisomere 10, 11, 12 oder 13) zu einem «Aziminium»-Ion⁹⁾, in welchem die eine N,N-Bindung durch Verlust ihres Doppelbindungscharakters (vgl. [3]) leichter drehbar geworden ist, so dass ein Gleichgewicht von jeweils zwei (und somit aller) «Aziminium-Ionen» (kleinere Formeln in Schema 4) entstehen kann. Bei einer schnellen Protolyse sind alle vier Azimine im Gleichgewicht und es werden nur die thermodynamisch günstigen beobachtet (im Falle der Phthalimido-azimine die Stereoisomeren 10 und 11, vgl. Kap. 5).

7. Thermolyse von (2*Z*)- und (2*E*)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (9a und 9b) sowie von 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentylen)-1-phthalimido-azimin (7). - Erhitzen von 9a oder 9b auf 65° in Deuteriotrichlormethan (wie in [2]) führte unter Abspaltung von N₂ zu *N,N'*-Diisopropyl-*N,N'*-phthaloylhydrazin (4, R = iso-C₃H₇), dessen Struktur sich aus den Spektraleigenschaften ergab (s. exper. Teil). Im folgenden nennen wir diese Reaktion die Fragmentierung. ¹H-NMR.-spektroskopisch liess sie

⁹⁾ Für Gerüste vom allgemeinen Typ 14 schlagen wir den Ausdruck «Aziminium»-Ion vor (IUPAC-Name von 14: 2*H*⁺-Triazenium-Ion).



sich anhand der Methylsignale verfolgen. Danach ist die Fragmentierung des (2*E*)-Isomeren **9b** etwa 30mal schneller ($k = 6,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)¹⁰) als diejenige des (2*Z*)-Isomeren **9a** ($k = 0,18 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$); dies entspricht dem früher qualitativ beobachteten Unterschied der Fragmentierung der stereoisomeren Dimethyl-azimine **5a** und **5b** [2]. Die relativ langsamere Fragmentierung der (2*Z*)-Isomeren **5a** und **9a** ist im Einklang mit den in [11] beschriebenen Vorstellungen zum Mechanismus dieser Reaktion.

Die ¹H-NMR.-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse des (2*E*)-Isomeren **9b** zeigte auch, dass die Fragmentierung von einer etwas schnelleren ($k = 10,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)¹⁰) Isomerisierung in das (2*Z*)-Isomere **9a** begleitet ist. Dass diese Isomerisierung tatsächlich rein thermisch und nicht etwa säurekatalysiert war (Säurespuren in CDCl₃; vgl. Kap. 6), folgte daraus, dass sie auch in Hexadeuterio-benzol und in Trideuterioacetonitril neben der Fragmentierung zu **4** (R = iso-C₃H₇) stattfand. Damit ist klar, dass auch 2,3-Dialkyl-1-phthalimido-azimine **3** (R = Alkyl) - und nicht nur die 2,3-Diaryl-Derivate **3** (R = Aryl) - thermisch isomerisierbar sind (vgl. [2]).

Die Geschwindigkeitskonstanten¹⁰) für die (*E/Z*)-Isomerisierung **9b** → **9a** (k_1) und für die Fragmentierung **9b** → **4** (R = iso-C₃H₇; k_2) in den drei Lösungsmitteln sind in *Tabelle 3* zusammengestellt. Während k_2 mit der Polarität des Lösungsmittels (ausgedrückt als Dielektrizitätskonstante ϵ) kaum korreliert, ist für die Isomerisierung (k_1) mit steigender Lösungsmittelpolarität eine schwach ausgeprägte Verlangsamung zu beobachten. Aufgrund von Modellvorstellungen sind für die zwei möglichen Wege der thermischen Isomerisierung um eine C, N-Doppelbindung unterschiedliche Polaritätseffekte postuliert worden [12], nämlich für die Rotation um diese Bindung einen (gegenüber dem Grundzustand) polarisierteren, für die Inversion am N-Atom jedoch einen weniger polarisierten Übergangszustand. Nach der in *Tabelle 3* zum Ausdruck kommenden schwachen Verlangsamung mit polarem Lösungsmittel müsste für die thermische Isomerisierung von 1-Phthalimido-aziminen **3** ein Mechanismus mit einem etwas grösseren Beitrag der Inversion (*Schema 5*) als der Rotation (*Schema 6*) in Betracht gezogen werden.

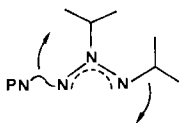
Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten [in s⁻¹]¹⁰) der Isomerisierung (k_1) **9b** → **9a** und der Fragmentierung (k_2) **9b** → **4** (R = iso-C₃H₇)

Lösungsmittel	ϵ^a	Isomerisierung $k_1 \times 10^{-4}$	Fragmentierung $k_2 \times 10^{-4}$
C ₆ D ₆	2,28	1,06 ± 0,04	0,29 ± 0,01
CDCl ₃	4,81	1,01 ± 0,04	0,62 ± 0,03
CD ₃ CN	37,5	0,56 ± 0,03	0,39 ± 0,02

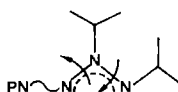
a) Als Dielektrizitätskonstanten ϵ wurden die Werte der jeweiligen Isotop-Isomeren C₆H₆, CHCl₃, bzw. CH₃CN aus [13] eingesetzt.

¹⁰) Die Geschwindigkeitskonstanten der Fragmentierungen von **9a** bzw. **9b** zu **4** (R = iso-C₃H₇) wie auch diejenigen der Isomerisierung **9b** → **9a** wurden unter der Annahme unimolekularer Reaktionen (vgl. [1]) berechnet. Innerhalb des erfassten Umsatzes (s. exper. Teil) war der Logarithmus der Abnahme der Konzentration der Ausgangsverbindung jeweils in guter Näherung linear von der Zeit abhängig.

Schema 5

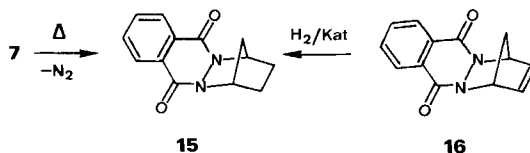


Schema 6



Überraschenderweise erwies sich das bicyclische Azimin **7** als thermisch recht stabil: in Trichlormethan bei 65° blieb es auch nach 5 Tagen unverändert. Erst in *p*-Xylol bei 140° und nach 40 Std. fand eine Fragmentierung in das *N,N'*-Phthaloylhydrazin **15** (88%) statt (Schema 7). Die Struktur von **15** folgt aus seinen Spektraleigenschaften (IR., ¹H-NMR., MS., s. exper. Teil) und aus der Identität mit dem Produkt einer katalytischen Hydrierung des bekannten *N,N'*-Phthaloylhydrazins **16** [14].

Schema 7



Die relative Inertheit von **7** gegen thermische Fragmentierung trotz (2*E*)-Konfiguration dürfte darauf beruhen, dass der fünfgliedrige Übergangszustand des Angriffs von N(3) an einer der Imidocarbonylgruppen wegen der durch das bicyclische Gerüst von **7** verursachten Spannung bei der Verkleinerung des N(1), N(2), N(3)-Winkels nur mit grösserem Energieaufwand erreicht werden kann.

8. Photolyse von (2*Z*)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (9a). – Substanzen mit N,N-Mehrfachbindungen können in einer Reihe von Fällen photolytisch aus der thermodynamisch stabileren Konfiguration in ein photostationäres Gleichgewicht mit der weniger stabilen Konfiguration gebracht werden (z. B. Azo- [15] und Azoxyverbindungen [7] [16]). Wir haben daher das (2*Z*)-Azimin **9a** unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt. Nach Photolyse mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Pyrexfilter wie auch nach Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe durch Quarzglas zeigten sich tatsächlich im ¹H-NMR.-Spektrum des Rohproduktes etwa 10% des (2*E*)-Isomeren **9b**. Daneben entstanden aber auch einige Spalt- und Folgeprodukte, von denen die in Tabelle 4 (Zeilen 1, 2 und 4) aufgeführten chromatographisch isoliert wurden (Schema 8). Versuche zur chromatographischen Isolierung des photolytisch gebildeten **9b** wurden wegen seiner leichten Isomerisierbarkeit (s. Kap. 4) nicht unternommen.

Die Bildung der in Tabelle 4 aufgeführten Produkte ist von mechanistischem Interesse, lassen doch Phthalimid (**17**) und *N*-Phthalimido-phthalimid (**18**) auf das intermediäre Auftreten des Phthalimido-nitrens (**1**) schliessen (vgl. [17] [18]). In der Tat wurden diese beiden Produkte nicht gebildet, wenn bei der Bestrahlung von **9a** ein Überschuss von Cyclohexen dabei war (Zeilen 3 und 5). Stattdessen wurde in ca. 50% Ausbeute *N*-(7-Azabicyclo[4.1.0]hept-7-yl)phthalimid (**19**) [19]

isoliert (vgl. [18]; *Schema 8*). Wir nehmen daher an, dass sich das Azimin **9a** – wie vermutlich auch das durch Photoisomerisierung gebildete **9b** – in Phthalimidonitren (**1**) und die Azoverbindung **8** photodissoziieren. Tatsächlich liess sich (*E*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**8a**) $^1\text{H-NMR}$.-spektroskopisch nach Bestrahlen des (*2Z*)-Azimins **9a** im Quarzröhrchen nachweisen. Eine solche Photodissoziation wurde schon früher [20] bei der Photolyse von (*2E*)-2,3-Diphenyl-1-phthalimidoazimin **3**, ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) unter etwas anderen Bedingungen beobachtet, wobei zu 96% Azobenzol und zu 61% Phthalimid (**17**) entstand. Damit erweisen sich 1-Phthalimidoazimine **3** als ähnlich photolabil wie die Addukte des Phthalimidonitrens (**1**) an Sulfoxide [18], an Styrol oder an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen [21], bei denen ebenfalls Photodissoziation in das Nitren **1** und den ursprünglichen Additionspartner beobachtet wird [18] [21].

Da 1-Phthalimidoazimine **3** photolytisch in das Nitren **1** und Azoverbindung **2** zerfallen, besteht eine noch nicht ausgeschlossene Möglichkeit, dass auch die Photo-Stereoisomerisierung von **3** (bei **9a** beobachtet) über einen solchen Zerfall und nachträgliche Rekombination von **1** mit stereoisomerisiertem **2** stattfindet. Bei Azo- [15] und Azoxyverbindungen [7] [16] verläuft die Photo-Stereoisomerisierung allerdings intramolekular. Das bei den Photolysen von **9a** ausserdem noch erhaltene *N,N'*-Phthaloylhydrazin **4** ($\text{R}=\text{iso-C}_3\text{H}_7$) wurde unabhängig vom Cyclohexenzusatz in etwa gleichbleibender Ausbeute von 11–22% isoliert. Seine Bildung dürfte daher auf einem anderen Weg erfolgt sein, möglicherweise über die gleichen Zwischenstufen wie bei der Thermolyse (vgl. Kap. 7), nämlich eingeleitet durch nucleophilen Angriff von N(3) des Azimins (**9a** oder **9b**) an die Imidfunktion. Das folgende allgemeine *Schema 8* fasst die Interpretation der Photolysereaktionen zusammen:

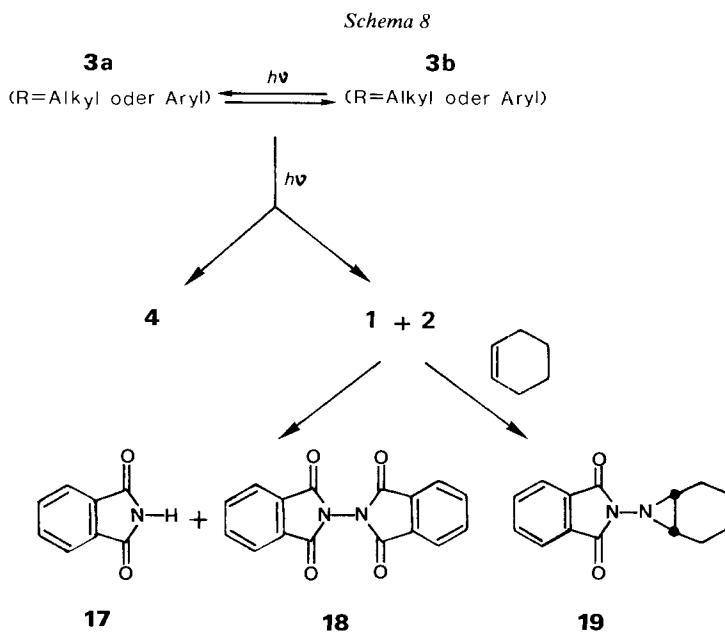


Tabelle 4. *Chromatographisch isolierte Produkte aus Photolysen von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimidoazimin (9a)*

Photolysen-lampe	Filter	Lösungsmittel	Zugesetztes Cyclohexen Mol-Äquiv.	Produkte (Ausbeute in %)				
				17	18	19	4 ^{a)}	9 ^{b)}
Hg-Hochdruck	Pyrex	CH ₂ Cl ₂	–	20	12	–	12	ca. 10
Hg-Hochdruck	Quarz	CH ₃ CN	–	19	15	–	14	–
Hg-Hochdruck	Quarz	CH ₃ CN	10	–	–	52	11	–
Hg-Niederdruck	Quarz	CH ₃ CN	–	c)	15	–	22	ca. 10
Hg-Niederdruck	Quarz	CH ₃ CN	10	–	–	50	13	–

a) Mit R = iso-C₃H₇.

b) Nur im Rohprodukt mittels ¹H-NMR. beobachtet.

c) Im anal. DC. nachgewiesen, jedoch nicht isoliert.

Orientierende Photolyseexperimente mit (2E)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimidoazimin (9b) und mit dem bicyclischen Azimin 7 erbrachten prinzipiell die gleichen Ergebnisse wie mit 9a; allerdings mit zwei Einschränkungen: a) Bei Bestrahlen durch einen Pyrexfilter wurde 9b deutlich langsamer photolysiert als 9a, vermutlich weil 9a mit seiner Schulter bei 306 nm im UV.-Spektrum (vgl. Tab. 1) die ausgeprägtere Endabsorption als 9b besitzt; es wurde deshalb auch keine Photoisomerisierung 9b → 9a beobachtet. b) Aus dem bicyclischen Azimin 7 entstand photolytisch kein Hydrazin 15, vermutlich aus dem gleichen Grund, welcher energiereichere Bedingungen für die entsprechende thermische Umwandlung 7 → 15 notwendig macht (s. Kap. 7).

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

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – S. [22]. Ergänzungen: Bei den IR.-Spektren sind alle eindeutig erkennbaren Banden zwischen 3600 und 1000 cm⁻¹ aufgeführt. Analytische GC. wurden mit einem Carlo Erba Fractovap 2101 mit Glaskapillarsäule (OV-1, 23 m/0,27 mm, Ofentemp. 20°) ausgeführt.

2. Bleitetraacetat-Oxydation von N-Aminophthalimid in Gegenwart von Azoverbindungen. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift* (nach [2]). Eine auf –20° gekühlte Suspension von 1 Mol-Äquiv. N-Aminophthalimid, 1 Mol-Äquiv. Azoverbindung und 5 Mol-Äquiv. wasserfreiem K₂CO₃ in CH₂Cl₂ (Konzentration bei den einzelnen Ansätzen angegeben) wurde innert ca. 20 Min. unter Rühren mit 1 Mol-Äquiv. einer 0,2M Lösung von kommerziellem Bleitetraacetat (10–15% Essigsäure enthaltend) in CH₂Cl₂ versetzt. Nach 3 Std. wurde die Suspension durch 5–10 g Kieselgel (ausser im Exper. 2.3) filtriert, mit CH₂Cl₂ nachgewaschen und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Die Trennung des Gemisches im Rückstand erfolgte, wenn nötig, durch Chromatographie wie im einzelnen unten beschrieben.

2.1. Aus der Umsetzung mit 480 mg (5 mmol) 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (6) [23] in 40 ml CH₂Cl₂ resultierten nach Filtration über 5 g Kieselgel 1,148 g (90%) DC.-reines 2,3-(cis-1,3-Cyclopentylen)-1-phthalimidoazimin (7), Smp. 166–173° (Zers.), nach Umkristallisation aus Hexan/CHCl₃ gelbe Prismen, Smp. 175–177° (Zers.). – UV. (C₂H₅OH): 271 (11300), 240 (15500) Sch., 233 (17700) Sch., 218 (30800). – IR. (KBr): 3010w; 2950w; 1786m; 1720s und 1705s (Imid-CO); 1613w; 1467m; 1448s; 1440m; 1357m; 1322w; 1290w; 1249w; 1175w; 1127m; 1087w. – ¹H-NMR. (60 MHz.

CDCl₃): 8,0–7,5/sym. *m*, 4 H (4 arom. H); 5,07/br. *s*, 1 H (H–C–N(2)); 4,48/br. *s*. 1 H (H–C–N(3)); 2,3–1,5/*m*, 6 H. – MS.: 256 (7, M⁺), 228 (2, M⁺–N₂), 199 (19), 173 (27), 147 (6), 132 (6), 104 (100, C₇H₄O), 76 (37), 50 (14), 28 (15).

C₁₃H₁₂N₄O₂ (256,27) Ber. C 60,93 H 4,72 N 21,86% Gef. C 61,05 H 4,46 N 21,77%

2.2. Aus der Umsetzung mit 342 mg (3 mmol) (*E*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**8a**) [7] [8] (nach anal. GC. 99proz. rein) resultierten nach Filtration über 5 g Kieselgel und Einengen des Filtrates bei 20°/11 Torr zur Trockene 400 mg gelbes Pulver, bestehend nach anal. DC. (Kieselgel, CH₂Cl₂, UV.) aus **9a** (Rf 0,60) und **17** (Rf 0,21, vgl. [2]). Anschliessende präp. DC. (Kieselgel, Toluol/Essigester 4:1) ergab aus einer Bande bei Rf 0,50 250 mg (30%) (*Z*)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (**9a**), Smp. 143–145° (Zers.), nach Umkristallisation aus Äthanol gelbe Nadeln, Smp. 144–145° (Zers.). – UV. (C₂H₅OH): 261 (14700) Sch., 244 (17700) Sch., 238 (18700) Sch., 221 (27000). – IR. (KBr): 2980*m*; 2940*m*; 1788*m*; 1738*s* und 1703*s* (Imid-CO); 1483*s*; 1475*s*; 1455*m*; 1388*m*; 1380*m*; 1365*m*; 1356*m*; 1352*m*; 1330*m*; 1238*m*; 1197*w*; 1184*m*; 1173*w*; 1114*m*; 1105*m*; 1086*m*; 1038*m*; 1010*m*. – ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,1–7,6/sym. *m*, 4 H (4 arom. H); 4,75/*sept.*, *J* = 7, 1H (H–C–N(2)); 4,41/*sept.*, *J* = 7, 1H (H–C–N(3)); 1,40/*d.*, *J* = 7, 6H, und 1,32/*d.*, *J* = 7, 6H (2 (CH₃)₂CH). – MS.: 274 (5, M⁺), 232 (2, M⁺–N₂), 189 (5), 162 (5), 148 (6), 132 (11), 113 (7), 104 (100, C₇H₄O), 76 (23), 50 (39), 28 (43).

C₁₄H₁₈N₄O₂ (274,33) Ber. C 61,30 H 6,61 N 20,42% Gef. C 61,59 H 6,61 N 20,62%

Das ¹H-NMR. des Reaktionsgemisches in CDCl₃ zeigte nach Trocknen bei 20°/0,01 Torr vor der Filtration über Kieselgel im Bereich der α-Protonen von *N*-Isopropylverbindungen nur die Signale von **9a**.

2.3. Aus der Umsetzung mit 1,73 mg (15 mmol) (*Z*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**8b**) [7] (nach anal. GC. 99proz. rein) in 120 ml CH₂Cl₂ resultierten nach Filtration durch 10 g K₂CO₃ 3,80 g (91%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines (*Z*)-2,3-Diisopropyl-1-phthalimido-azimin (**9b**), Smp. 118–122° (Zers. bzw. Umwandlung in **9a** und danach Smp. 142–143° (Zers.)). Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ bei 5° lieferte gelbe Prismen mit gleichem Schmelzverhalten. – UV. (C₂H₅OH): 278 (8900), 242 (14500) Sch., 234 (17800) Sch., 218 (30200). – IR. (KBr): 2980*m*; 2930*m*; 1782*m* und 1725*s* (Imid-CO); 1477*s*; 1468*m*; 1452*m*; 1373*m*; 1360*m*; 1348*m*; 1325*m*; 1232*m*; 1180*m*; 1169*w*; 1126*m*; 1110*m*; 1082*m*; 1032*m*; 1005*w*. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,0–7,5/sym. *m*, 4 H (4 arom. H); 4,73/*sept.*, *J* = 7, 1H (H–C–N(2)); 3,85/*sept.*, *J* = 7, 1H (H–C–N(3)); 1,71/*d.*, *J* = 7, 6H, und 1,08/*d.*, *J* = 7, 6H (2 (CH₃)₂CH). – MS.: 274 (1, M⁺), 189 (8), 162 (9), 148 (10), 147 (7), 132 (11), 105 (14), 104 (100, C₇H₄O), 76 (31), 49 (11).

C₁₄H₁₈N₄O₂ (274,33) Ber. C 61,30 H 6,61 N 20,42% Gef. C 61,18 H 6,40 N 20,67%

Filtration des Reaktionsgemisches über 25 g Kieselgel (statt K₂CO₃) lieferte unter sonst gleichen Bedingungen 88% ¹H-NMR.-spektroskopisch reines **9a** (s. 2.2).

3. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung 9b → 9a. – 3.1. Nach Filtration einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) **9b** in 50 ml CH₂Cl₂ durch 1 g SiO₂ bestand das Produkt ausschliesslich aus ¹H-NMR.-spektroskopisch reinem **9a** (s. 2.2).

3.2. Beim Umsetzen einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) **9b** in 1 ml CDCl₃ mit 12 mg (0,1 mmol) Trifluoressigsäure wurde die Reaktion im ¹H-NMR. anhand der (CH₃)₂CH-Signale verfolgt. Deren Intensitätsabnahme entsprach dem Anwachsen der (CH₃)₂CH-Signale von **9a** (s. 2.2). Nach 3 Std. betrug das Verhältnis **9a/9b** = 95:5; andere Signale wurden nicht beobachtet.

3.3. Das Produkt der lstdg. Behandlung einer Lösung von 60 mg (0,2 mmol) **9b** in 1 ml CDCl₃ mit 15 mg (0,1 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid bestand ausschliesslich aus ¹H-NMR.-spektroskopisch reinem **9a** (s. 2.2).

3.4. Bei einem Versuch zur Umsetzung von 60 mg (0,2 mmol) **9b** mit 30 mg (0,2 mmol) Methyljodid in 1 ml CDCl₃ wurde nach 1½ Std. keine Veränderung im ¹H-NMR. beobachtet.

3.5. Nach 10 Min. Behandlung von 60 mg (0,2 mmol) **9b** in 1 ml CDCl₃ mit 40 mg (0,2 mmol) Trimethylxoniumtetrafluorborat bestand das Produkt ausschliesslich aus ¹H-NMR.-spektroskopisch reinem **9a** (s. 2.2).

4. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (Z)- bzw. (Z*E*)-2,3-Di-*p*-tolyl-1-phthalimido-azimin (3a bzw. 3b, R = *p*-CH₃C₆H₄). – Umsetzung von 42 mg (0,2 mmol) ¹H-NMR.-spektroskopisch reinem

3a bzw. **3b** in 1 ml C_6D_6 mit 2 mg CF_3COOH lieferte in beiden Fällen nach 10 Min. ein (46:54)-Gemisch (1H -NMR.) von **3a** und **3b**. Ausgehend von 1H -NMR.-spektroskopisch 65% reinem **3a** bzw. 85% reinem **3b** in 1 ml $CDCl_3$ (statt C_6D_6) wurde unter sonst gleichen Bedingungen in beiden Fällen nach 10 Min. ein (48:52)-Gemisch (1H -NMR.) von **3a** und **3b** erhalten (vgl. [2]).

5. Säurekatalysierte Stereoisomerisierung von (2Z)-2,3-Dimethyl-1-phthalimido-azimin (5a) in das (2E)-Isomere 5b. - Umsetzung von 28 mg (0,13 mmol) **5a** in 0,5 ml $CDCl_3$ mit 1 Tropfen CF_3COOH lieferte nach 30 Min. ein (93:7)-Gemisch aus **5a** und **5b**, gemäss dem Intensitätsverhältnis der 1H -NMR.-Signale (90 MHz) bei 3,91/qa, 3 H, und 3,49/qa, 3 H, beide $J=1$ (2 CH_3 von **5a**) bzw. 4,01/s, 3 H, und 3,34/s, 3 H ($2 CH_3$ von **5b**; vgl. [2]).

6. Thermolysen. - 6.1. Eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) **9a** in 0,5 ml $CDCl_3$ wurde im NMR.-Röhrchen auf $65 \pm 2^\circ$ erhitzt. Die Reaktion liess sich anhand der $(CH_3)_2CH$ -Signale im 1H -NMR. verfolgen. Die Intensitätsabnahme der Signale von **9a** entsprach dem Anwachsen des $(CH_3)_2CH$ -Signals von *N,N'*-Diisopropyl-*N,N'*-phthaloylhydrazin (**4**, $R=iso-C_3H_7$; s. 8.1). Andere Signale ausser denjenigen von **9a** und **4** ($R=iso-C_3H_7$) wurden nicht beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung **9a** \rightarrow **4** ($R=iso-C_3H_7$) wurde anhand von 7 Messpunkten mit einer Regressionsrechnung zu $1,81 \pm 0,10 \times 10^{-6} s^{-1}$ ermittelt.

6.2. Eine Lösung von 30 mg (0,1 mmol) **9b** in je 0,5 ml C_6D_6 , $CDCl_3$ bzw. CD_3CN wurde im NMR.-Röhrchen auf $65 \pm 2^\circ$ erhitzt und die Reaktion anhand der $(CH_3)_2CH$ -Signale im 1H -NMR. verfolgt. Die Intensitätsabnahme dieser Signale von **9b** entsprach in allen drei Lösungen dem kombinierten Anwachsen der $(CH_3)_2CH$ -Signale von **9a** (s. 2.2) und von **4** ($R=iso-C_3H_7$; s. 8.1). Andere Signale ausser denjenigen von **9b**, **9a** und **4** ($R=iso-C_3H_7$) wurden nicht beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung **9b** \rightarrow **9a** und der Fragmentierung **9b** \rightarrow **4** wurden anhand von 7 Messpunkten der zunehmenden Signale von **9a** und **4** mit einer Regressionsrechnung bestimmt. Für **9b** \rightarrow **9a**: $1,06 \pm 0,04 \times 10^{-4} s^{-1}$ (C_6D_6), $1,01 \pm 0,04 \times 10^{-4} s^{-1}$ ($CDCl_3$) und $0,56 \pm 0,03 \times 10^{-4} s^{-1}$ (CD_3CN); für **9b** \rightarrow **4**: $0,29 \pm 0,01 \times 10^{-4} s^{-1}$ (C_6D_6), $0,62 \pm 0,03 \times 10^{-4} s^{-1}$ ($CDCl_3$) und $0,39 \pm 0,02 \times 10^{-4} s^{-1}$ (CD_3CN).

6.3. Eine Lösung von 25 mg **7** in 0,5 ml C_6D_6 wurde im NMR.-Röhrchen auf $65 \pm 2^\circ$ erhitzt und die Reaktion anhand der Methin-Signale im 1H -NMR. verfolgt. Nach 5 Tagen konnten nur die Signale der Ausgangsverbindung **7** beobachtet werden.

Beim 40stdg. Erhitzen von 128 mg (0,5 mmol) **7** in 10 ml *p*-Xylol unter Rückfluss wurde im anal. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Essigester 7:3) das Entstehen eines neuen Fleckes mit R_f 0,1 beobachtet. Präp. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Essigester 3:2) lieferte 100 mg (88%) *N,N'*-(*cis*-1,3-Cyclopentylen)-*N,N'*-phthaloylhydrazin (**15**), Smp. 181-185°, nach Sublimation bei 170°/0,05 Torr, Smp. 184-186°. - UV. (C_7H_5OH): 215 (27800), 232 (10300), 237 (10400), 308 (5500). - IR. (KBr): 2950m; 1627s (Phthaloylhydrazin); 1602m; 1477m; 1451w; 1428w; 1392s; 1318w; 1310w; 1300w; 1217m; 1202w; 1175m; 1140w; 1107m; 1098m; 1026m. - 1H -NMR. (60 MHz, $CDCl_3$). 8,30 und 7,76/AA'MM'-System ($J_{AM} + J_{AM'} = 9,5$), 4 H (4 Phthal-H); 5,40/br. s, 2 H (2 H-C-N); 2,4-1,7/m, 6 H. - MS.: 228 (100, M^+), 199 (82), 173 (61), 104 (54, C_7H_4O), 76 (20).

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ (228,25) Ber. C 68,41 H 5,30 N 12,27% Gef. C 68,32 H 5,55 N 12,51%

7. Hydrierung von *N,N'*-(*cis*-2-Cyclopenten-1,4-ylen)-*N,N'*-phthaloylhydrazin (16). - Eine Lösung von 1,00 g (4,4 mmol) **16** [14] in 100 ml Dioxan wurde 2 Std. im Parr-Apparat unter 60 psi H_2 über 100 mg Pd/C hydriert. Filtration, Eindampfen des Filtrates zur Trockene und Kristallisation des Rückstandes aus Essigester ergaben 678 mg (67%) **15**, Smp. 185-186°; nach IR.- und 1H -NMR. sowie nach dem Misch-Smp. von 185° identisch mit dem in 6.3 beschriebenen **15**.

8. Photolysen von 9a. - 8.1. Eine mit Ar gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) **9a** in 360 ml CH_2Cl_2 wurde 9 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrexfilter bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion wurde ca. alle 60 Min. durch 1H -NMR. ($CDCl_3$, 60 MHz) an eingedampften Proben verfolgt, die nach der Messung wieder in CH_2Cl_2 gelöst und mit dem Reaktionsgemisch vereinigt wurden. Nach 4 Std. zeigten sich ca. 10% **9b** (s. 2.3). Nach 9 Std. waren im Bereich der Methyl-Signale nur noch diejenigen von **4** ($R=iso-C_3H_7$) zu erkennen. Das nach Eindampfen des gesamten Gemisches zur Trockene erhaltene Rohprodukt (400 mg) wurde an 30 g Kieselgel in CH_2Cl_2 chromatographiert, wobei zunächst mit 250 ml CH_2Cl_2 und dann mit 700 ml CH_2Cl_2 /Essigester 19:1 eluiert wurde. Von 50 Fraktionen à 15 ml enthielten:

a) Fraktionen 17-24: 35 mg (12%) N-*Phthalimido-phthalimid* (**18**), Smp. 308-310° (Smp.- und IR.-Vergleich mit authentischem **18**, bereitet nach [24]).

b) Fraktionen 29-32: 87 mg farblores Pulver, bestehend nach ¹H-NMR. und IR. aus einem Gemisch von *Phthalimid* (**17**) und **4** (R=iso-C₃H₇). Umkristallisation aus C₂H₅OH lieferte 12 mg (4%) **17** (Smp.- und IR.-Vergleich). Aus dem Rückstand der zur Trockene eingedampften Mutterlauge wurden nach 2maliger Kristallisation aus Hexan/CHCl₃ 60 mg (12%) **4** (R=iso-C₃H₇) isoliert, Smp. 100-103°, nach Sublimation bei 100-120°/0,03 Torr, Smp. 101-103°. - UV. (C₂H₅OH): 218 (31200), 235 (10400) Sch., 239 (10800), 297 (3300). - IR. (KBr): 2980m; 2935m; 1652s (Phthaloylhydrazin); 1603m; 1465m; 1419m; 1383m; 1366w; 1335s; 1315s; 1258m; 1180w; 1171m; 1106m; 1083w; 1030w. - NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,20 und 7,73/AA'MM'-System (*J*_{AM}+*J*_{AM'}=9,5), 4 H (4 Phthal-H); 4,10/*sept.* *J*=7, 2 H (2 H-C-N); 1,58/*d.* *J*=7, 12 H (2(CH₃)₂CH). - MS.: 246 (44, M⁺), 203 (33), 189 (55, M⁺-C₃H₇N), 162 (100, C₈H₆N₂O₂), 130 (34), 104 (32, C₇H₄O), 76 (20).

C₁₄H₁₈N₂O₂ (246,31) Ber. C 68,27 H 7,37 N 11,37% Gef. C 68,44 H 7,59 N 11,22%

c) Fraktionen 33-36: 64 mg (16%) **17**, insgesamt 58 mg (20%) **17**.

8.2. Eine mit Ar gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) **9a** in 360 ml Acetonitril wurde 6 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 8.1. Fraktionen 12-17 ergaben 45 mg (15%) **18**, Smp. 306-308° (s. 8.1). Fraktionen 26-29 enthielten 111 mg farblores Pulver, nach ¹H-NMR. und IR. ein Gemisch von **17** und **4** (R=iso-C₃H₇). Fraktionierte Kristallisation wie in 8.1 lieferte 20 mg (7%) **17** und 69 mg (14%) **4** (R=iso-C₃H₇). Fraktionen 31-39 enthielten noch 37 mg (13%) **17**, insgesamt also 57 mg (19%) **17**.

8.3. Eine mit Ar gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) **9a** in 360 ml Acetonitril wurde 6 Std. in Gegenwart von 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 8.1. Fraktionen 24-43 ergaben 215 mg (44%) N-(7-azabicyclo[4.1.0]hept-7-yl)phthalimid (**19**), Smp. 135-136° ([19]: 137°; IR.-Vergleich mit authentischem **19**, bereitet nach [18]). Fraktionen 44-50 enthielten 111 mg gelbes Pulver, bestehend nach anal. DC. und ¹H-NMR. aus **19** und **4** (R=iso-C₃H₇). Präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 19:1) lieferte 39 mg (8%) **19** (insgesamt also 254 mg (52%) **19**) und 52 mg (11%) **4** (R=iso-C₃H₇), Smp. 97-100°, nach IR. (KBr) identisch mit dem in 8.1 erhaltenen Präparat.

8.4. Eine mit Ar gespülte Lösung von 410 mg (1,5 mmol) **9a** in 300 ml Acetonitril wurde 2,5 Std. mit einer Hg-Niederdrucklampe (*Hanau* TNN 15/32) im Quarzgefäß bestrahlt. Das ¹H-NMR. des Rohproduktes zeigte ca. 10% **9b** (s. 2.3) an. Dann wurde das Rohprodukt in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und 3mal mit 5 ml 1*N* Na₂CO₃ ausgeschüttelt. Die wässrige Phase enthielt **17** (anal. DC., s. 8.1). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand wie in 8.1 aufgearbeitet. Fraktionen 25-32 ergaben 32 mg (15%) **18**, Smp. 304-308° (s. 8.1), Fraktionen 42-54 26 mg (6%) **9a**, Smp. 143-144°, und Fraktionen 55-61 107 mg gelbliches Pulver, welches nach Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan 84 mg (22%) **4** (R=iso-C₃H₇) lieferte, Smp. 95-98° (s. 8.3).

8.5. Eine mit Ar gespülte Lösung von 410 mg (1,5 mmol) **9a** und 1,23 g (15 mmol) Cyclohexen in 300 ml Acetonitril wurde mit einer Hg-Niederdrucklampe (*Hanau* TNN 15/32) im Quarzgefäß 2,5 Std. bestrahlt. Nach Aufarbeitung wie in 8.1 wurden insgesamt 182 mg (50%) **19**, Smp. 133-135° (s. 8.3), sowie 49 mg (13%) **4** (R=iso-C₃H₇), Smp. 95-98° (s. 8.3) isoliert.

8.6. Die Bestrahlung von **9a** in C₆D₆-Lösung im Quarz-NMR.-Röhrchen erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe und vorgeschaltetem UG-5-Filter (durchlässig zwischen 230 und 280 nm). Während die Methin-Signale von **9a** im ¹H-NMR. kleiner wurden, entstand das Methin-Signal von **8a**. Nach 270 Min. war das Verhältnis **9a/8a** ca. 1:4.

9. Photolysen von 9b. - 9.1. Eine mit Ar gespülte Lösung von 274 mg (1 mmol) **9b** in 200 ml Acetonitril wurde 11 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) durch einen Pyrexfilter bestrahlt. Die Reaktion wurde wie in 8.1 im ¹H-NMR. verfolgt. Dabei nahm die Intensität der Signale von **9b** ab und diejenige der Signale von **4** (R=iso-C₃H₇) zu (s. 8.1), hingegen erschienen keine Signale von **9a**. Nach 11 Std. betrug das Verhältnis **9b/4** (R=iso-C₃H₇) ca. 1:1.

9.2. Eine mit Ar gespülte Lösung von 548 mg (2 mmol) **9b** und 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen in 360 ml Acetonitril wurde 3 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) in einem Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 8.1, wobei als Elutionsmittel der Chromatographie

CH₂Cl₂/Essigester 19:1 verwendet wurde. Fraktionen 13-17 enthielten 79 mg (17%) **19**, Smp. 133-136° (s. 8.3), und Fraktionen 21-27 54 mg gelbes Öl, welches nach Sublimation bei 100-120°/0,01 Torr 37 mg (8%) **4** (R = iso-C₃H₇) lieferte, Smp. 98-101° (s. 8.3).

10. Photolyse von 7. - 10.1. Eine mit Ar gespülte Lösung von 512 mg (2 mmol) **7** in 360 ml Acetonitril wurde 4 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) in einem Quarzgefäß bestrahlt. Das ¹H-NMR. des Rohproduktes zeigte im Bereich der aromatischen Protonen nur das Signal von **17**, jedoch keine Signale von **15** (s. 6.3). Eindampfen zur Trockene und Chromatographie an 30 g Kieselgel mit CH₂Cl₂/Essigester 9:1 lieferten 101 mg (35%) **17**, Smp. 220-225°, nach Sublimation bei 140°/0,01 Torr 91 mg (31%), Smp. 225-228° (s. 8.1).

10.2. Eine Ar-gespülte Lösung von 512 mg (2 mmol) **7** und 1,64 g (20 mmol) Cyclohexen in 360 ml Acetonitril wurde 4 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Hanau* TQ 150) im Quarzgefäß bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in 8.1. Fraktionen 20-25 enthielten 5 mg (1%) **18**, Smp. 300-304° (s. 8.1), Fraktionen 28-35 217 mg (45%) **19**, Smp. 132-135° (s. 8.3), und Fraktionen 36-38 51 mg gelbes Pulver, welches nach Sublimation bei 140°/0,01 Torr 44 mg (14%) **17** (s. 8.1) lieferte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *L. Hoesch*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 38 (1981).
- [2] *L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 816 (1977).
- [3] *R. Moor, R. Grieb, A. Niggli, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1202 (1979).
- [4] *D. E. Ames & F. T. Grey*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3518.
- [5] *F. D. Greene & S. S. Hecht*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 575.
- [6] *W. Schwotzer, C. Leuenberger, L. Hoesch, A. S. Dreiding & W. v. Philipsborn*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 382 (1977).
- [7] *K. G. Taylor, S. R. Isaac & J. L. Swigert*, *J. Org. Chem.* **41**, 1146 (1976).
- [8] *R. Renauld & L. C. Leitch*, *Can. J. Chem.* **32**, 545 (1954).
- [9] *J. Epsztaju & A. R. Katrizky*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4739.
- [10] *J. Swigert & K. G. Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7337 (1971).
- [11] *C. Leuenberger, M. Karpf, L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 831 (1977).
- [12] *H.-O. Kalinowski & H. Kessler*, *Topics Stereochem.* **7**, 295 (1973).
- [13] *Landolt-Börnstein*, «Zahlenwerte und Funktionen aus Physik - Chemie - Astronomie - Geophysik - Technik», Bd. II/6, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- [14] *Y. Omote, T. Miyake & N. Sugiyama*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 2446 (1967).
- [15] *R. J. Drewer*, 'The Photochemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy groups', in 'The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy groups', Herausgeber S. Patai, Wiley-Interscience, London-New York-Sydney-Toronto 1975, S. 935.
- [16] *W. Webb & H. H. Jaffé*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1875; *R. Tanikaga*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2151 (1968); *K. G. Taylor & T. Riehl*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 250 (1972).
- [17] *L. Hoesch & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 980 (1975); *L. Hoesch & B. Köppel*, *ibid.* **64**, 864 (1981).
- [18] *D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist & C. W. Rees*, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1972**, 1317.
- [19] *D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees*, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 576.
- [20] *M. Karpf*, unveröffentlichte Ergebnisse aus der Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [21] *T. L. Gilchrist, C. W. Rees & E. Stanton*, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 988.
- [22] *L. Hoesch, N. Egger & A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 795 (1978).
- [23] *P. G. Gassmann & K. T. Mansfield*, *Org. Synth.* **49**, 1 (1969).
- [24] *H. D. K. Drew & H. H. Hatt*, *J. Chem. Soc.* **1937**, 16.