

18. Azimine. VI.¹⁾²⁾ 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl- und -2,3-diaryl-azimine

von Christian Leuenberger²⁾, Lienhard Hoesch³⁾ und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(14. VIII. 81)

Azimes VI: 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl- and -2,3-diarylazimes

Summary

Alkoxy-carbonyl-nitrenes **2** – generated in situ by α -elimination from *N*-[(4-nitrophenyl)-sulfonyloxy]carbamates **4** – were reacted with six aliphatic and aromatic azo compounds to yield 1-alkoxy-carbonyl-azimes **11** ($R' = \text{Alkyl}$). Thus, (*2Z*)- or (*2E*)-1-alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-azimes (**8** or **9**) were obtained stereospecifically from (*E*)- or (*Z*)-1,1'-dimethylazoethane (**5** or **6**) and 1-alkoxy-carbonyl-2,3-(*cis*-1,3-cyclopentylene)-azimes (**10**) resulted from 2,3-diazabicyclo[2.2.1]-2-heptene (**7**), always using both ethoxy- and methoxycarbonyl-nitrene (**2a** and **2b**). With **2a**, (*E*)-azobenzene (**14**) was converted only to a single stereoisomer of 1-ethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azime (**17**) and both stereoisomers of azo(*p*-toluene) (**15** or **16**) reacted to give the same stereoisomer of 1-ethoxycarbonyl-2,3-di(*p*-tolyl)-azime (**18**).

¹⁾ Azime V, siehe [1].

Anmerkung der Redaktion. – Der Name «Azime» wurde in dieser Mitteilung wie in den vorangehenden Veröffentlichungen auf ausdrücklichen Wunsch der Autoren zugelassen. Er wurde vor langer Zeit in die Literatur eingeführt (s. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 606 (1963)) und von mehreren Autoren (Fahr, Kerber, Rees, Anselme) verwendet. Doch vertritt die Redaktion die Meinung, dass der Name «Azime» unzutreffend und aus folgenden Gründen revisionsbedürftig ist: 1) Die IUPAC-Regeln erwähnen einen Begriff «Azimino» für die Brücke $-\underline{\text{N}}=\underline{\text{N}}-\underline{\text{NH}}-$, die mit der Struktur der «Huisgen-Azime» nichts zu tun hat (sie ist das Biradikal des Triazens, s. weiter unten); 2) nach seinem Namen sollte ein «Azime» aus zwei Komponenten, nämlich einer Azo- ($-\underline{\text{N}}=\underline{\text{N}}-$) und einer Iminogruppe (=NH) bestehen, was hier auch nicht der Fall ist (beide Gruppen enthalten je eine *N,N*-Doppelbindung, wogegen bei den sog. «Azimen», die an jedem *N*-Atom einen Substituenten tragen, zwei *N,N*-Doppelbindungen nicht enthalten sein können); 3) in den IUPAC-Regeln ist ein Ausdruck für einen Grundkörper H_3N_3 , nämlich «Triazen» ($\text{NH}_2-\underline{\text{N}}=\underline{\text{N}}-\text{H}$), bereits enthalten. Dementsprechend ist der Grundkörper der «Azime» ($\text{H}-\underline{\text{N}}-\underline{\text{N}}-\underline{\text{N}}-\text{H}$) ein Isomer des «Triazens».



Deshalb schlägt die Redaktion für die bisher als «Azime» bezeichneten Verbindungen den Namen «Isotriazen» vor.

- ²⁾ Aus der Dissertation von Ch. L. Vorgetragen von Ch. L. an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 17. Okt. 1980 in Bern.
³⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

The configuration at N(2), N(3) of the isopropyl substituted azimines **8** and **9** was deduced from the stereospecificity of their formation and from the lower thermodynamic stability of the (2*E*)-isomers **9**, as evidenced by their tendency to be converted to the (2*Z*)-isomers **8** within a few days at room temperature. We could not give an assignment of the N(2), N(3)-configuration for the aromatic azimines **17** and **18**. Moreover, for all the azimines described here, the configuration at N(1), N(2) could not be deduced from their properties. Mild thermolysis of the isopropyl substituted azimine **8a** gave ethyl 3-isopropylidene-carbamate (**19**) – possibly *via* [1,5]-shift of the methine H-atom from the isopropyl group at N(2) to the carbonyl O-atom, followed by a cleavage of the N(2), N(3)-bond. It was, however, not possible to demonstrate the formation of isopropylnitrene (**21**), the second product to be expected by this process. A similar thermolysis of the phenyl substituted azimine **17** gave azobenzene (**14**) and ethyl *N*-(*o*-benzeneazophenyl)carbamate (**22**). The latter was formed by an intramolecular rearrangement and the former, together with the nitrene **2a**, by cleavage of the N(1), N(2)-bond of **17**. Here, the nitrene **2a** could be trapped by cyclohexene to give ethyl *N*-(cyclohex-2-ene-1-yl)carbamate (**23**).

1. Einleitung. – Bei den meisten bis anhin bekannten Aziminen sind zwei ihrer N-Atome, oder alle drei, an einem aromatischen System beteiligt. Wir wollen sie die aromatischen Azimine⁴⁾ nennen und den Ausdruck Azimine selbst für solche vom allgemeinen Typ **1** verwenden. Die wenigen bisher beschriebenen Azimine vom Typ **1** zeigen die in der Tabelle aufgeführten Substituentenmuster.

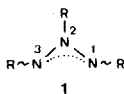


Tabelle. Substituentenmuster der bisher bekannten Azimine (**1**)

R an N(2)	R an N(3)	R an N(1)	Lit.
Alkyl	Alkyl	PN ^{a)}	[1][2]
Aryl	Aryl	PN ^{a)}	[2]
CO-N(C ₆ H ₅)-CO		R ₂ N	[3]
Aryl	C ₆ H ₄ -CO		[4] ^{b)}
Aryl	Aryl	$\overline{\text{RS-C(=N)}}$	[5]

a) PN = Phthalimido.

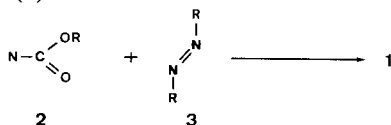
b) Diese Produkte können u. U. zu den aromatischen Aziminen⁴⁾ gezählt werden.

Zur Synthese der in der Tabelle aufgeführten Azimine **1** sind bisher zwei Methoden benutzt worden: *a*) Nitrenadditionen an Azoverbindungen [1–3] (intermolekulare Methode) und *b*) komplizierte Umwandlungen mit Cyclisierung [4] oder Valenzisomerisierung [5] (intramolekulare Methode). Nach der vermutlich eher verallgemeinerungsfähigen intermolekularen Methode wurden bisher allerdings

⁴⁾ Beispiele für aromatische Azimine sind Benzo[*c*]cinnolinium-*N*-imide [6], 2*H*-Triazole [7], 2*H*-Benzotriazole [8] und Naphtho[1,8-*d,e*]2*H*[1,2,3]triazine [9]; bei ihnen dürften die charakteristischen Eigenschaften der Aziminfunktionalität unter denen des aromatischen Systems versteckt sein.

nur solche Azimine hergestellt, die an N(1) ein weiteres N-Atom tragen (Zeile 1–3 der *Tabelle*). Es war das Ziel dieser Arbeit, durch Nitrenaddition auch solche Azimine (1) zugänglich zu machen, deren alle drei Substituenten durch C-Atome an die N-Atome gebunden sind.

Wir untersuchten in dieser Arbeit die Addition von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (2) [10] an Azoverbindungen (3).

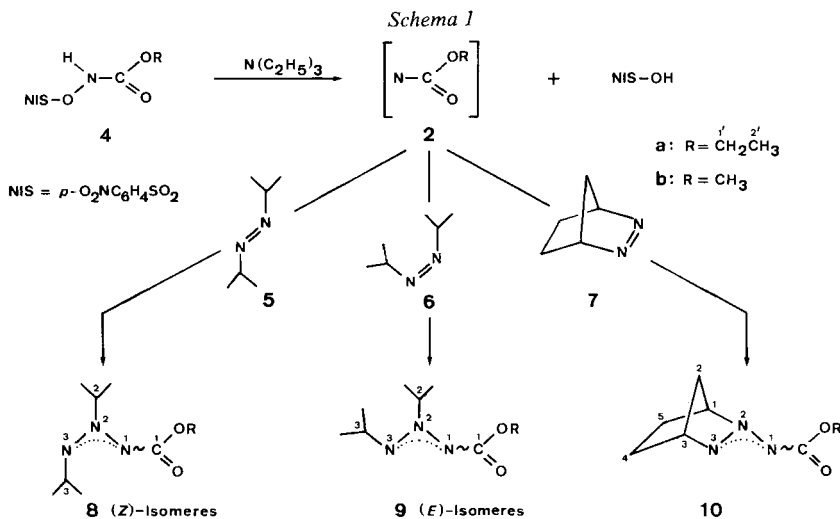


Von den drei bekannten Methoden zur Erzeugung von Alkoxy-carbonyl-nitrenen (2) wurden zwei schon früher in Gegenwart von Azoverbindungen (3) angewandt, nämlich Thermolyse [11] und Photolyse [12] von Äthoxycarbonyl-azid, ohne dass dabei Azimine 1 isoliert wurden (obwohl sie als instabile Zwischenstufen postuliert wurden [11][12]). Wir haben die dritte Methode, nämlich α -Eliminierung von 4-Nitrophenylsulfonsäure aus dem *N*-[(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]carbamidsäureester (4) [13] versucht, zumal diese Methode die energetisch mildeste ist und uns deshalb die besten Aussichten für die Isolierung instabiler Azimine 1 zu bieten schien.

2. Synthese und Strukturaufklärung von 1-Alkoxy-carbonyl-2,3-dialkyl-aziminen. –

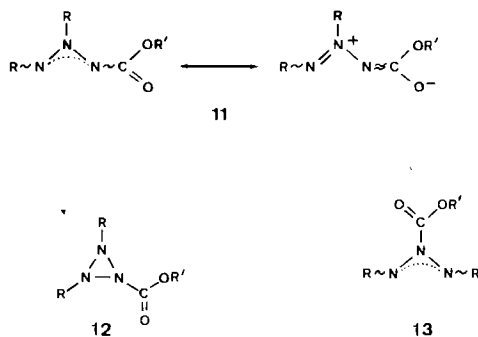
Für die Erzeugung der Alkoxy-carbonyl-nitrene 2 in Gegenwart von Azoalkanen 3 (R = Alkyl) wählten wir Bedingungen ähnlich denjenigen der Reaktion von 2 mit Olefinen [14]: Der *N*-[(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy]carbamidsäureester 4 wurde mit einer äquimolekularen Menge Triäthylamin und einem neunfachen Überschuss des Azoalkans 3 (R = Alkyl) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur versetzt, wonach sich die überschüssige (niedermolekulare) Azoverbindung destillativ entfernen liess.

In *Schema 1* sind die mit Äthoxy- (2a) und Methoxycarbonyl-nitren (2b) umgesetzten Azoalkane 5–7 und die erhaltenen Azimine aufgeführt. Die Addukte an



(*E*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**5**), nämlich die (2*Z*)-Azimine **8a** (26%) und **8b** (19%), konnten durch Chromatographie und Kurzwegdestillation analysenrein gewonnen werden, ebenso die mit 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-2-hepten (**7**) erhaltenen, in ihrer Konfiguration an N(2), N(3) durch Überbrückung fixierten Azimine **10a** (54%) und **10b** (24%)⁵⁾. Die aus (*Z*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**6**) hergestellten (2*E*)-Azimine **9a** (29%) und **9b** (32%) mussten wegen ihrer Stereoisomerisierungstendenz (s. Kap. 3) chromatographisch bei 0° gereinigt werden.

Als Beleg für die Struktur der Produkte **8–10** gelten die folgenden Argumente: Nach den Elementaranalysen muss es sich um (1:1)-Addukte aus einem der Nitrene **2** und dem jeweiligen Azoalkan handeln. Die Massenspektren von **10** zeigen einen Molekular-Pik, nicht aber diejenigen von **8** und **9**. Die Konstitution der Addukte **8–10** als 1-Alkoxycarbonyl-azimine **11** folgt aus der Heterotopie der aus den Azoalkanen **5–7** stammenden Alkylsubstituenten, sichtbar in den ¹H-NMR.-Spektren: Im Fall der Azimine **8** und **9** treten jeweils zwei deutlich getrennte Septette im Bereich von 4,1 bis 5,6 ppm bzw., im Fall der bicyclischen Azimine **10**, zwei verbreiterte Singulette bei 5,2 und 4,9 ppm für die Methinprotonen auf. Unter der Voraussetzung nämlich, dass **8a** und **9a** bzw. **8b** und **9b** jeweils Paare von Stereoisomeren sind (für Evidenz dazu s. unten), kann es sich nach diesem Befund bei den Addukten nicht um 1-Alkoxycarbonyl-triaziridine **12** oder 2-Alkoxycarbonyl-azimine **13** handeln; denn bei diesen beiden N₃-Gerüsten besitzt jeweils nur eines der möglichen Stereoisomeren nicht-äquivalente Alkylgruppen R: bei **12** mit pyramidalen N-Atomen jenes mit *trans*-ständigen Alkylgruppen, bei **13** mit planaren N-Atomen das (1*E*, 2*Z*)-Isomere.



Für die 1-Alkoxycarbonyl-azimin-Konstitution **11** der Addukte spricht auch die Lage der Carbonylabsorption im IR.-Spektrum bei 1670–1680 cm⁻¹. Sie weist darauf hin, dass die Carbonylgruppe in das π-Elektronensystem der Aziminfunktion einbezogen ist (s. Grenzformeln von **11**); Carbamidsäureester zeigen gewöhnlich IR.-Carbonylbanden bei höheren Frequenzen (1700 bis 1740 cm⁻¹) [15]. Die relativ langwellige UV.-Bande bei 280–290 nm mit molaren Extinktionen um 7000 bei **8** und **9** bzw. um 11000 bei **10** ist anscheinend charakteristisch für die 1-Alkoxycarbonyl-azimin-Funktion, und zwar offensichtlich unabhängig von deren Konfiguration. Carbamidsäureester zeigen nur schwache UV.-Absorption oberhalb 200 nm [16].

⁵⁾ Das Azimin **10b** wurde in unserem Laboratorium von H. Hilpert synthetisiert.

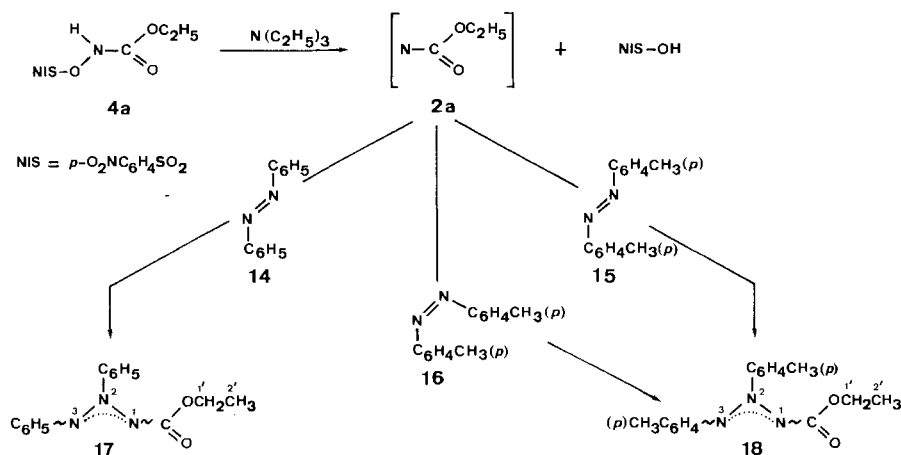
Dass es sich bei den paarweise isomeren Addukten **8a/9a** bzw. **8b/9b** um Stereoisomere handelt, folgt aus der Ähnlichkeit ihrer UV-, IR- und ¹H-NMR.-Spektren sowie aus der leichten thermischen Umwandlung von **9a** in **8a** bzw. **9b** in **8b** (s. Kap. 3).

Azimine besitzen zwei Stereoelemente, nämlich N(1), N(2) und N(2), N(3) (vgl. [1]). Bei **10** ist das letztgenannte Stereoelement durch den Bicyclus in der (2*E*)-Konfiguration fixiert; bei **8** nehmen wir dafür die (2*Z*)- und bei **9** die (2*E*)-Konfiguration an, da die Nitrenaddition an die Azoalkane **5** und **6** mit hoher Stereospezifität verläuft und da dabei die Erhaltung der in der Azofunktion vorgegebenen Konfiguration wahrscheinlicher ist als deren gegenläufig vollständige Umkehr. Diese Interpretation entspricht der bei der Addition von Phthalimido-nitren an **5** und **6** gemachten Erfahrung [1]. Wegen der zwei Stereoelemente sind bei den Isopropyl-aziminen **8** und **9** theoretisch vier Stereoisomere, beim überbrückten Azimin **10** deren zwei möglich. Gefunden wurden jedoch von **8** und **9** nur zwei Stereoisomere und von **10** nur eines. Es ist möglich, dass die beiden Stereoelemente bei den 1-Alkoxy-carbonyl-aziminen **11** (wie auch bei 1-Phthalimido-aziminen [1]) voneinander nicht unabhängig sind, indem sich die Konfiguration des leichter umwandelbaren N(1), N(2)-Stereoelements (s. Grenzformeln von **11**) an diejenige des starren N(2), N(3)-Stereoelements anpasst. Ob auf diese Weise auch hier die Stereoisomeren mit (1*Z*,2*E*)- und (1*E*,2*Z*)-Konfiguration bevorzugt werden (vergl. [1]), ist allerdings aus den Spektraldaten der Azimine **8–10** nicht ersichtlich (in den Formeln **8–10** wird deshalb die Bindung zwischen N(1) und seinem Alkoxy-carbonylsubstituenten durch eine Wellenlinie beschrieben).

3. Thermische Stereoisomerisierung von (2*E*)-1-Alkoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (9). – Die bei 1-Phthalimido-aziminen beobachtete leichte Stereoisomerisierung [1][2][17] veranlasste uns, diese Reaktion auch bei (2*E*)-1-Alkoxy-carbonyl-aziminen **9** zu untersuchen. In der Tat bildete sich aus (2*E*)-1-Äthoxy-carbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (**9a**) innert 48 Std. bei RT. das (2*Z*)-Isomere **8a** zu 53% (präparativ isoliert), und aus (2*E*)-2,3-Diisopropyl-1-methoxy-carbonyl-azimin (**9b**) entstand nach 4½ Tagen in CDCl₃ bei RT. ein (2:3)-Gemisch des (2*Z*)-Isomeren **8b** und von unverändertem **9b** (¹H-NMR.-Evidenz). In beiden Fällen gab es aber ausserdem noch weitere, nicht identifizierte Produkte. Es war deshalb nicht möglich, die Kinetik der Stereoisomerisierung **9** → **8** durch ¹H-NMR.-Spektroskopie zu bestimmen, wie dies bei den 1-Phthalimido-aziminen der Fall gewesen war [1][17].

4. 1-Äthoxy-carbonyl-2,3-diaryl-azimine. – Für die Addition von Äthoxy-carbonyl-nitren (**2a**) an Azoarene **3** (R = Aryl) wählten wir Reaktionsbedingungen ähnlich denjenigen der Addition von **2** an die Azoalkane **3** (R = Alkyl) (s. Kap. 2), aber mit äquimolekularen Mengen Carbamidsäureester **4a** und Azoaren, da ein Überschuss der letzteren nicht destillativ entfernbar ist. Durch Chromatographie unter Lichtausschluss liessen sich jeweils 84–86% der eingesetzten Azoarene zurückgewinnen und 4–6% der gewünschten Azimine (etwa 30% bezogen auf nicht zurückgewonnenes Azoaren) isolieren. Ausgehend von (*E*)-Azobenzol (**14**) bzw. (*E*)-Azo-(*p*-toluol) (**15**) erhielten wir die Azimine **17** bzw. **18**, jeweils in nur einer stereoisomeren Form. Aus dem zu **15** stereoisomeren (*Z*)-Azo-(*p*-toluol) (**16**) entstand dasselbe Stereoisomere des Azimins **18** wie aus **15** (s. Schema 2).

Schema 2



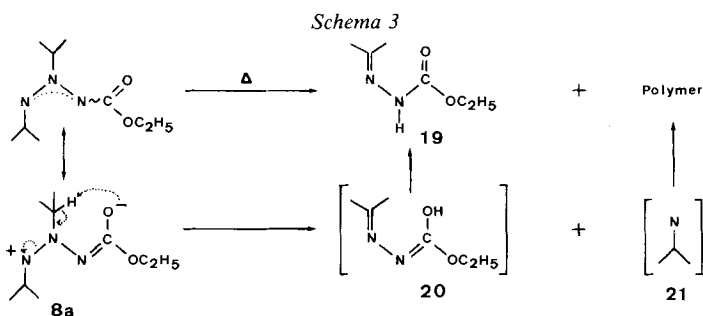
Die Struktur der aromatisch substituierten Azimine **17** und **18** ergibt sich wie folgt: Ihre Komposition wird durch die Elementaranalysen und für **18** zusätzlich durch einen Pik des Molekular-Ions im Massenspektrum gesichert. Für ihre 1-Alkoxycarbonyl-azimin-Konstitution sprechen die nichtäquivalenten *p*-Tolylreste von **18**, deren Methylprotonen im ¹H-NMR.-Spektrum bei 1,97 und 1,90 ppm absorbieren. Mit diesem Befund vereinbar wären allerdings auch die in Kapitel 2 als möglich erwähnten Alternativstrukturen, nämlich das Triaziridin **12** (R = Aryl) mit *trans*-ständigen Arylgruppen und das (1*E*,2*Z*)-Isomere des Azimins **13** (R = Aryl). Gegen **12** spricht das relativ langwellige Maximum im UV.-Spektrum von **17** bzw. **18** bei 367 bzw. bei 378 nm, und gegen sowohl **12** wie auch **13** spricht die Carbonylbande im IR.-Spektrum bei 1685 bzw. bei 1680 cm⁻¹. Beide Befunde, insbesondere die Lage der Carbonylfrequenz, sind dagegen vergleichbar mit den entsprechenden Daten der 1-Alkoxycarbonyl-2,3-dialkyl-azimine **8–10** (s. Kap. 2). Das ¹H-NMR.-Spektrum des Azimins **18** zeigt in der aromatischen Gegend vier Dublette bei 8,30, 7,50, 6,94 und 6,76 ppm für jeweils zwei Protonen. Die Tieffeldlage von bloss zwei aromatischen Protonen bei 8,30 ppm dürfte für die Konstitution **13** mit zwei endständigen Arylgruppen an der Aziminfunktion kaum zu erwarten sein. Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von vicinalen Arylgruppen und damit ein Argument gegen die Konstitution **13** ergibt sich aus den Massenspektren von **17** und **18**, wo Pike entsprechend Azobenzol bzw. Azotoluol (*m/z* 182 bzw. 210) auftauchen.

Die Tatsache, dass ausgehend von den beiden stereoisomeren (*E*)- und (*Z*)-Azotoluolen **15** bzw. **16** nur ein und dasselbe stereoisomere Azimin **18** isoliert wird, kann verschiedene Gründe haben. Entweder ist die Nitrenaddition an Azoarene (z. B. **15** und **16**) – im Gegensatz zu derjenigen an Azoalkane (z. B. **5** und **6**) – nicht stereospezifisch oder aber die Nitrenaddition liefert zwar stereospezifisch auch die aromatisch substituierten (2*Z*)- bzw. (2*E*)-Azimine, von denen sich aber während der Aufarbeitung das thermodynamisch instabilere in das stabilere Stereoisomere umwandelt (vgl. Kap. 3). Welche Konfiguration das isolierte Stereoisomere von **17** bzw. **18** an N(2), N(3) hat, ist aus den Spektraldaten nicht ableitbar; auch eine Zu-

ordnung anhand einer Abschätzung der relativen thermodynamischen Stabilität erscheint nicht möglich, da bei den mit **17** und **18** verwandten 2,3-Diaryl-1-phthalimido-aziminen die beiden Stereoisomeren bezüglich N(2), N(3) ähnliche thermodynamische Stabilität besitzen [1][2][17] (aus diesem Grund ist in den Formeln **17** und **18** die Bindung zwischen N(3) und seinem Arylsubstituenten durch eine Wellenlinie beschrieben). Für die Konfiguration an N(1), N(2) gilt auch hier das in *Kapitel 2* Gesagte.

5. Thermolyse von (2Z)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (8a). – Auch das thermodynamisch stabilere (2Z)-Stereoisomere des 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimins (**8a**) veränderte sich nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur. Erhitzen einer Lösung des (2Z)-Azimins **8a** während 15 Std. auf 62° lieferte 83% 3-Isopropyliden-carbazidsäureäthylester (**19**).

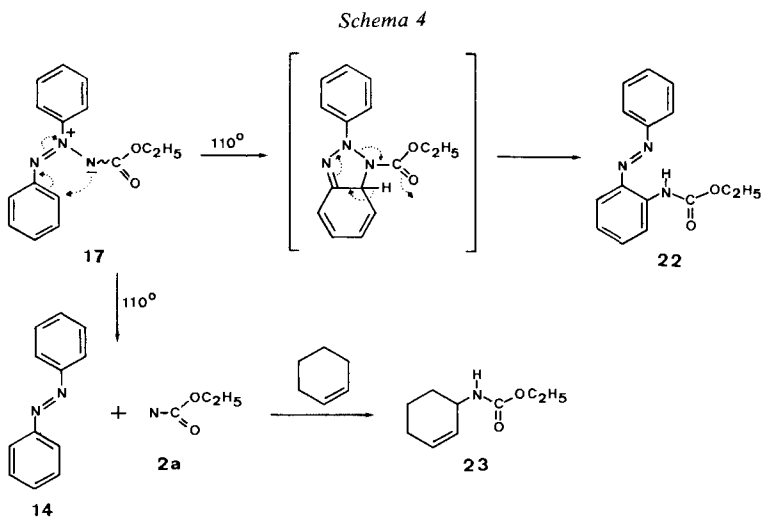
Für die Bildung des Carbazidsäureesters **19** wäre eine intramolekulare H-Verschiebung von der mittelständigen Isopropylgruppe auf das Carbonyl-O-Atom unter Spaltung der N(2), N(3)-Bindung vorstellbar (s. *Schema 3*). Das eine der beiden Fragmente, nämlich **20**, würde unter Tautomerisierung den Carbazidsäureester **19** liefern. Das andere so erwartete Produkt, das Isopropylnitren (**21**), konnte bisher weder mit Cyclohexen noch mit sekundären Aminen abgefangen werden. Möglicherweise bildet das Nitren **21** nach [1,2]-H-Verschiebung 2-Propanimin, welches sich unter den Reaktionsbedingungen polymerisieren dürfte.



6. Thermolyse von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (17). – Ausgangspunkt dieser Experimente war das in *Kapitel 1* angedeutete Postulat von Kerber [11], dass bei der Thermolyse von Äthoxycarbonyl-azid in Gegenwart von (*E*)-Azobenzol (**14**) zunächst eine Addition des Äthoxycarbonyl-nitrens (**2a**) an **14** zum Azimin **17** und danach eine Umlagerung zum Carbamidsäureester **22** stattfand. Nachdem wir das Azimin **17** isoliert hatten, konnten wir dieses Postulat prüfen. Beim Erhitzen von **17** während 4 Std. auf 110° erhielten wir – neben 48% (*E*)-Azobenzol (**14**) – tatsächlich 22% Carbamidsäureester **22**, dessen Spektraleigenschaften mit den beschriebenen [11] identisch waren.

Wie die Isolierung von Azobenzol zeigt, ist die Hauptreaktion bei der Thermolyse von **17** die Spaltung der N(1), N(2)-Bindung (s. *Schema 4*), was der Rückreaktion unserer Herstellung des Azimins **17** entspricht. Dass der Carbamidsäureester **22** nicht durch intermolekulare Insertion des dabei ebenfalls erwarteten Nitrens **2a** in eine C,H-Bindung von (*E*)-Azobenzol entstand, sondern – wie schon von Kerber postuliert [11] – durch eine Umlagerung des Azimins **17**, ergibt sich aus der Abwe-

senheit des entsprechenden *p*-substituierten Derivates im Thermolyseprodukt und daraus, dass Nitrene normalerweise [18] mit Benzolderivaten zu Azepinen reagieren. Die Analogie einer solchen Umlagerung von **17** in **22** zur Photo-Wallach-Umlagerung von Azoxybenzol zu 2-Hydroxy-azobenzol (bei der das O-Atom zur entfernteren Arylgruppe wandert [19]) ist von Interesse im Zusammenhang mit den schon früher erwähnten Ähnlichkeiten zwischen Azoxyverbindungen und Aziminen (s. [1] und dort zitierte Literatur).



Ein Nachweis der Bildung von Äthoxycarbonylnitren (**2a**) bei der Thermolyse von **17** gelang, wenn diese Reaktion in einem 10fachen Überschuss an Cyclohexen durchgeführt wurde. Unter diesen Bedingungen beobachteten wir keine wesentliche Veränderung der Ausbeute an Carbamidsäureester **22** (20%) und Azobenzol (**14**) (51%), hingegen die zusätzliche Bildung von 20% *N*-(Cyclohex-2-en-1-yl)carbamidäthylester (**23**) (s. Schema 4), das in allen untersuchten Eigenschaften mit einem der Produkte der bekannten [14] Reaktion des Nitrens **2a** mit Cyclohexen bei Raumtemperatur identisch ist.

Diese 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. – Siehe [1]. Präp. Niederdruck-Flüssigchromatographie (präp. Lobar-LC (Laufmittel, Fluss)) wurde mit LOBAR-Fertigsäulen Merck (Kieselgel Lichroprep Si60, Korngrösse 40–63 μm) ausgeführt und die Fraktionen mit einem Differentialrefraktometer Waters R 401 erfasst. Anal. GC.-A bedeutet die in [1] genannten GC.-Bedingungen; anal. GC.-B: Glaskapillarsäule (SE-52, 15m/0,3 mm, Ofentemperatur 100°).

2. Herstellung der *N*-(4-Nitrophenyl)sulfonyloxy-carbamidsäureester **4a und **4b**.** – Für **4a** nach [13], Smp. 112–115° ([13]: 116°), für **4b** analog zu **4a**, Smp. 131–132° ([20]: 135°).

3. Herstellung von Aziminen durch α -Eliminierung von 4-Nitrophenylsulfonsäure aus den Carbamidsäureestern **4 in Gegenwart von Azoverbindungen **3**.** – Allgemeine Vorschrift. Unter Lichtausschluss wurde eine

CH₂Cl₂-Lösung der jeweiligen Azoverbindung **3** und des jeweiligen Carbaminsäureesters **4** (Menge und Konzentration bei den einzelnen Experimenten) unter Rühren bei 20° innerhalb 20 Min. mit einer dem eingesetzten **4** äquimolekularen Menge Triäthylamin versetzt. Nach 1std. Rühren, Einengen des Gemisches auf ca. 5 ml (wobei eine Rückisolierung flüchtiger Azoverbindungen möglich ist) und Versetzen mit 50 ml Äther wurde die Lösung vom ausgefallenen Triäthylammoniumsalz filtriert und der Inhalt des eingedampften Filtrates im Dunkeln durch SC. bzw. präp. DC. bzw. präp. *Lobar-LC.* aufgetrennt.

3.1. *Herstellung von (2Z)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (8a).* Aus einer 8,75-molaren Lösung von 12,0 g (105 mmol) (*E*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**5**) (nach [21] und [22]), nach anal. GC-A 99proz. isomerenrein, und 3,5 g (12 mmol) **4a** wurden (nach destillativer Abtrennung von 5,1 g (43%) zurückgewonnenem **5**) mittels präp. *Lobar-LC.* (Hexan/Essigester 7:3, 8 ml/Min.) 630 mg (26%) **8a** als leicht gelbes Öl, nach Kurzwegdestillation bei 40°/0,01 Torr als farbloses Öl gewonnen. – UV. (C₂H₅OH): 284 (6400); (C₆H₁₂): 285 (7300). – IR. (Film): 2980s, 2935m, 2905w, 2870w, 1673s (C=O), 1497w, 1466w, 1383m, 1367s, 1323w, 1305w, 1250s, 1223s, 1172m, 1136m, 1113w, 1095w, 1060s. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 5,53 (*sept*, *J*=7, 1H, H-C(2)); 4,42 (*sept*, *J*=7, 1H, H-C(3)); 4,13 (*qa*, *J*=7, 2H, 2H-C(1')); 1,46 und 1,22 je *d*, je *J*=7, je 6H, 2H₃C-C(2) und 2H₃C-C(3)); 1,33 (*t*, *J*=7, 3H, H₃C-C(1')). – ¹³C-NMR. (50,4 MHz, CDCl₃): 160,2 (*s*, C(1)); 69,0 (*d*, C(2)); 61,3 (*t*, C(1')); 54,6 (*d*, C(3)); 22,8 und 19,1 (je *qa*, 2 H₃C-C(2) und 2 H₃C-C(3)); 14,6 (*qa*, C(2')). – MS.: 145 (10, M⁺-56), 131 (12), 112 (15), 103 (11), 97 (33), 87(10), 85 (29), 83 (21), 45 (100).

C₉H₁₉N₃O₂ (201,27) Ber. C 53,71 H 9,52 N 20,88% Gef. C 53,58 H 9,59 N 20,79%

3.2. *Herstellung von (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (8b).* Analog zu 3.1 aus 15,0 g (132 mmol) und 4,44 g (15 mmol) **4b** wurden 540 mg (19%) **8b** als leicht gelbes Öl erhalten, das bei 40–45°/0,01 Torr kurzwegdestilliert wurde. – UV. (C₆H₁₂): 284 (7500). – IR. (Film): 2975s, 2940m, 2837w, 2820w, 1748w, 1678s (C=O), 1498m, 1466w, 1434s, 1382m, 1364m, 1323w, 1310w, 1252s, 1227w, 1192w, 1137m, 1113m, 1060s. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,58 (*sept*, *J*=7, 1H, H-C(2)); 4,42 (*sept*, *J*=7, 1H, H-C(3)); 3,68 (*s*, 3H, CH₃O); 1,45 und 1,21 (je *d*, je *J*=7, je 6 H, 2 H₃C-C(2) und 2 H₃C-C(3)).

C₈H₁₇N₃O₂ (187,25) Ber. C 51,32 H 9,15 N 22,44% Gef. C 51,54 H 9,40 N 22,20%

3.3. *Herstellung von (2E)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (9a).* Aus einer 8,75-molaren Lösung von 2,0 g (17,5 mmol) (*Z*)-1,1'-Dimethylazoäthan (**6**) [22] (nach anal. G.C.-A 99proz. isomerenrein) und 582 mg (2 mmol) **4a** wurden, nach destillativer Abtrennung von 1,0 g (50%) zurückgewonnenem **6** und Reinigung durch präp. DC. (SiO₂, Äther) bei 0° 117 mg (29%) **9a** als gelbliches Öl isoliert, Rf 0,21. – UV. (C₂H₅OH): 289 (7400). – IR. (Film): 2975s, 2935m, 2900w, 2870w, 1677s (C=O), 1466s, 1445s, 1382m, 1363m, 1342w, 1255s, 1210s, 1128m, 1113w, 1043s, 1004w. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 4,87 (*sept* × *d*, *J*=7 und 0,8, 1H, H-C(2)); 4,10 (*br. sept*, *J*=7, 1 H, H-C(3)); 4,20 (*qa*, *J*=7, 2H, 2H-C(1')); 1,57 und 1,36 (je *d*, je *J*=7, je 6H, 2H₃C-C(2) und 2H₃C-C(3)); 1,5–1,1 (*m*, teilweise verdeckt, 3H, H₃C-C(1')). – Wegen der Thermolabilität von **9a** (s. 4.1) musste auf ein Massenspektrum und auf eine Elementaranalyse verzichtet werden.

3.4. *Herstellung von (2E)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (9b).* Analog zu 3.3 wurden aus 2,0 g (17,5 mmol) **6** und 554 mg (2 mmol) **4b** 122 mg (32%) **9b** als gelbes Öl erhalten. – UV. (C₆H₁₂): 288 (7600). – IR. (Film): 2980s, 2940m, 2870w, 2840w, 1687s (C=O), 1450s, 1431s, 1383m, 1367m, 1345m, 1260s, 1130m, 1112m, 1060w, 1037m, 998m. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 4,83 (*sept*, *J*=6, 1H, H-C(2)); 4,07 (*sept*, *J*=6, 1H, H-C(3)); 3,73 (*s*, 3H, CH₃O); 1,55 und 1,35 (je *d*, je *J*=6, je 6H, 2H₃C-C(2) und 2 H₃C-C(3)). – Wegen der Thermolabilität von **9b** (s. 4.2) musste auf ein Massenspektrum und auf eine Elementaranalyse verzichtet werden.

3.5. *Herstellung von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-(cis-1,3-cyclopentylen)-azimin (10a).* Aus einer 8-molaren Lösung von 15,35 g (160 mmol) 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-2-hepten (**7**) (das nach [23] bereitet wurde) und 5,16 g (17,8 mmol) **4a**, wurden durch Sublimierung des Reaktionsgemisches bei 40°/18 Torr zunächst 12,0 g (80%) zurückgewonnenes **7** erhalten. Präp. *Lobar-LC.* (Essigester/CH₂Cl₂ 7:3, 10 ml/Min.) des Sublimierungsrückstandes lieferte 1,80 g (54%) **10a** als hellgelbes, viskoses Öl, das durch langsame Kurzwegdestillation bei 90–100°/10⁻⁴ Torr gereinigt wurde und nach längerem Stehenlassen bei -20° fest wurde, Smp. 35–39°. – UV. (C₂H₅OH): 283 (11300). – IR. (Film): 2980s, 2958s, 2905w, 2875w, 1690s, 1670s (C=O), 1450s, 1390m, 1367s, 1332s, 1285s, 1208s, 1183w, 1124s, 1085s, 1060m, 1020w. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 5,20 (*br. s*, 1H, H-C(1)); 4,90 (*br. s*, 1H, H-C(3)); 4,16 (*qa*, *J*=7, 2H, 2H-C(1')); 2,2–1,5 (*m*, 6H, 2H-C(2), 2H-C(4) und 2H-C(5)); 1,28 (*t*, *J*=7, 3H, H₃C-C(1')). – ¹³C-NMR. (50,4 MHz,

CDCl₃): 159,6 (*s*, C=O); 79,3 (*d*, C(1)); 69,8 (*d*, C(3)); 61,2 (*t*, C(1′)); 41,1 (*t*, C(2)); 25,9 und 25,6 (je *t*, C(4) und C(5)); 14,4 (*qa*, C(2′)). – MS.: 183 (7, M⁺); 138 (14), 110 (21), 99 (33), 86 (67), 84 (100).

C₈H₁₃N₃O₂ (183,21) Ber. C 52,45 H 7,15 N 22,94% Gef. C 52,16 H 7,48 N 23,16%

3.6. Herstellung von 2,3-(*cis*-1,3-Cyclopentylen)-1-methoxycarbonyl-azimin (**10b**)⁵). Analog zu 3.5 wurden aus 11,34 g (118 mmol) 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-hepten (**7**) und 3,62 g (13.1 mmol) **4b** 8,66 g (76%) zurückgewonnenes **7** und 880 mg (40%) rohes **10b** als beige-farbiges Pulver, Smp. 70–79°. Umkristallisation aus Äther ergab 519 mg (24%) reines **10b** als farblose Körner, Smp. 80–82°. – UV. (C₂H₅OH): 280 (11600). – IR. (CHCl₃): 2995*m*, 2955*m*, 2880*w*, 2840*w*, 1690*s*, br., (C=O), 1450*s*, 1445*s*, 1435*s*, 1350*m*, 1335*m*, 1295*s*, 1290*s*, 1275*s*, 1135*m*, 1125*s*, 1095*m*, 1060*m*, 1020*w*. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,26 (br. *s*, 1H, H-C(1)); 4,91 (br. *s*, 1H, H-C(3)); 3,73 (*s*, 3H, CH₃O); 2,3–1,6 (*m*, 6H, 2H-C(2), 2H-C(4) und 2H-C(5)). – ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 160,0 (*s*, C=O); 79,4 (*d*, C(1)); 70,0 (*d*, C(3)); 52,5 (*qa*, CH₃O); 41,1 (*t*, C(2)); 25,9 und 25,5 (je *t*, C(4) und C(5)). – MS.: 169 (18, M⁺), 168 (15), 142 (19), 138 (17), 110 (23), 97 (10), 68 (36), 67 (100), 59 (99), 55 (81), 54 (17), 53 (25), 43 (20), 42 (50), 41 (44), 40 (18), 39 (52), 30 (15).

C₇H₁₁N₃O₂ (169,19) Ber. C 49,69 H 6,55 N 24,84% Gef. C 49,97 H 6,43 N 25,13%

3.7. Herstellung von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (**17**). Aus einer 0,4-molaren Lösung von 3,64 g (20 mmol) (*E*)-Azobenzol (**14**) und 5,82 g (20 mmol) **4a** wurden nach Trennung mittels SC. (130 g SiO₂, CH₂Cl₂, Fraktionen à 15 ml) folgende Produkte erhalten: *a*) Aus den Fraktionen 19–36 3,14 g (86%) zurückgewonnenes **14**; *b*) Aus den Fraktionen 78–129 336 mg gelb-oranges Öl, das nach 2maliger präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂) 325 mg (6%) **17** als gelbes Öl lieferte, Rf 0,16. – UV. (C₂H₅OH): 367 (12500), 306 (7400), *S*, 238 (8100). – IR. (Film): 3060*m*, 2980*s*, 2930*w*, 2900*w*, 1685*s* (C=O), 1600*m*, 1483*m*, 1461*m*, 1450*w*, 1433*w*, 1387*m*, 1363*m*, 1320*m*, 1265*s*, 1218*s*, 1170*m*, 1114*s*, 1073*m*, 1048*s*, 1020*m*. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,2–7,3 (*m*, 10H, arom. H); 4,02 (*qa*, *J*=7, 2H, 2H-C(1′)); 1,19 (*t*, *J*=7, 3H, H₃C-C(1′)). – MS.: 254 (10, M⁺–15), 183 (64), 182 (8, C₁₂H₁₀N₂), 181 (100), 155 (11), 153 (16), 95 (13), 93 (27), 77 (23), 74 (41), 72 (90, C₃H₄O₂), 59 (81).

C₁₅H₁₅N₃O₂ (269,31) Ber. C 66,90 H 5,61 N 15,60% Gef. C 66,90 H 5,51 N 15,44%

3.8. Herstellung von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-di-(*p*-tolyl)-azimin (**18**) aus (*E*)-Azo-(*p*-toluol) (**15**). Aus einer 0,2-molaren Lösung von 4,20 g (20 mmol) **15** und 5,82 g (20 mmol) **4a** wurde nach Versetzen des Rohproduktes mit Äther eine Fällung von **15** im Gemisch mit dem Ammoniumsulfonat erhalten, woraus mit viel Äther **2,99 g** (71%) kristallines **15**, Smp. 142–144°, zurückgewonnen wurden. Trennung des Inhalts der ersten Äthermutterlauge mittels SC. (130 g SiO₂, CH₂Cl₂, Fraktionen à 15 ml) ergab: *a*) Aus den Fraktionen 16–21 weitere 550 mg (13%) **15**, insgesamt also 3,54 g (84%) zurückgewonnenes **15**; *b*) Aus den Fraktionen 52–126 250 mg gelb-oranges Öl, das nach 2maliger präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂) 243 mg (4%) **18** als dunkelgelbes Öl lieferte, Rf 0,21. – UV. (C₂H₅OH): 378 (15600), 326 (10100) *S*, 233 (9900) *S*. – IR. (Film): 3030*w*, 2980*m*, 2922*w*, 2870*w*, 1680*s* (C=O); 1600*m*, 1512*w*, 1500*m*, 1443*s*, 1388*w*, 1363*m*, 1318*m*, 1260*s*, 1220*s*, 1170*m*, 1113*s*, 1048*s*, 1013*m*. – ¹H-NMR. (60 MHz, C₆D₆): 8,30 (*d*, *J*=8, 2H, 2 *ortho*-H); 7,50 (*d*, *J*=8, 2H, 2 weitere *ortho*-H); 6,94 (*d*, *J*=8, 2H, 2 *meta*-H); 6,76 (*d*, *J*=8, 2 weitere *meta*-H); 4,03 (*qa*, *J*=7, 2H, 2H-C(1′)); 1,97 und 1,90 (je *s*, je 3H, 2 H₃C-Aryl); 1,03 (*t*, *J*=7, 3H, H₃C-C(1′)). – MS.: 297 (5, M⁺), 256 (7), 254 (10), 224 (15), 210 (27, C₁₄H₁₄N₂), 183 (54), 181 (81), 91 (100).

C₁₇H₁₉N₃O₂ (297,36) Ber. C 68,67 H 6,44 N 14,13% Gef. C 67,97 H 6,73 N 13,70%

3.9. Herstellung von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-di-(*p*-tolyl)-azimin (**18**) aus (*Z*)-Azo-(*p*-toluol) (**16**). Aus einer 0,2-molaren Lösung von 420 mg (2,0 mmol) **16** und 582 mg (2,0 mmol) **4a** wurden nach Trennung mittels SC. (18 g SiO₂, CH₂Cl₂, Fraktionen à 15 ml) folgende Produkte erhalten: *a*) Aus den Fraktionen 2–15 286 mg (68%) (*E*)-Azo-(*p*-toluol) (**15**), entstanden aus dem nichtreagierten (*Z*)-Isomeren **16** während der Aufarbeitung; *b*) Aus den Fraktionen 16–20 19 mg gelb-oranges Öl, nach präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂/Essigester 85:5) 15 mg (3%) **18**, Rf 0,65, das nach IR. (Film) und ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃) mit dem im Exper. 3.8 erhaltenen **18** identisch ist.

4. Stereoisomerisierung von (*2E*)- in (*2Z*)-1-Alkoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (**9** in **8**). – 4.1. Präparative Isomerisierung von (*2E*)- in (*2Z*)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (**9a** in **8a**). Eine Probe von 88 mg (*ca.* 0,4 mmol) rohem **9a** (Rohprodukt aus dem Exper. 3.3 vor der chromatographischen Reinigung, nach ¹H-NMR. mindestens 90% **9a** enthaltend), das während 2 Tagen bei RT. in Substanz stehengelassen worden war, ergab nach Aufarbeitung durch präp. DC. (SiO₂, CH₂Cl₂) 43 mg (53%) **8a**

als gelbliches Öl, Rf 0,18, nach IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) mit dem im Exper. 3.1 erhaltenen **8a** identisch.

4.2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Isomerisierung von (2E)- in (2Z)-2,3-Diisopropyl-1-methoxycarbonyl-azimin (**9b** in **8b**). Stehenlassen einer Lösung von 30 mg (0,15 mmol) **9b** in 0,5 ml CDCl_3 bei RT. während $4\frac{1}{2}$ Tagen ergab gemäss $^1\text{H-NMR}$. ein (2:3)-Gemisch aus **8b** (s. 3.2) und **9b**, neben einer Anzahl weiterer, nicht identifizierter Produkte. Ein zu **19** methoxyanalogenes Produkt (s. 5.1) trat nicht auf.

5. Thermolyse von 1-Alkoxycarbonyl-aziminen **11** ($\text{R}' = \text{Alkyl}$). – 5.1. Thermolyse von (2Z)-1-Äthoxycarbonyl-2,3-diisopropyl-azimin (**8a**). Eine Lösung von 521 mg (2,9 mmol) **8a** in 5 ml CDCl_3 wurde während 15 Std. auf 62° erhitzt, bis nach $^1\text{H-NMR}$. kein **8a** mehr vorhanden war, und dann bei 30%/18 Torr eingedampft. Aus dem Rückstand sublimierten bei 100%/18 Torr 299 mg (83%) 3-Isopropyliden-carbazid-säureäthylester (**19**), Smp. $71\text{--}72^\circ$ ([24]: $72\text{--}73^\circ$). – IR. (KBr) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) waren identisch mit denjenigen des Produktes aus der säurekatalysierten Herstellung aus Aceton und Carbazid-säureäthylester. – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 223 (10 000). – IR. (KBr): 3235s (N–H), 2990m, 2940m, 2915m, 1730s (C=O), 1703s (C=O), 1650w, 1528s, 1483w, 1455w, 1432w, 1372m, 1278m, 1240s, 1065m, 1035s. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,80 (br. s, 1H, H–N, austauschbar mit D_2O); 4,23 (qa, $J=7$, 2H, CH_2O); 2,02 und 1,86 (je s. je 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}$); 1,32 (t, $J=7$, 3H, CH_2CH_3). – MS.: 144 (100, M^+), 129 (11), 85 (49), 71 (75).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (144,18) Ber. C 49,98 H 8,39 N 19,43% Gef. C 50,22 H 8,23 N 19,70%

5.2. Thermolyse von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (**17**). Eine Lösung von 177 mg (0,66 mmol) **17** in 2 ml Toluol wurde 4 Std. auf 110° erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels anal. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2) verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden des Azimins **17** wurde die Lösung bei 40%/18 Torr eingedampft und der Rückstand mittels präp. DC. (SiO_2 , CH_2Cl_2) aufgetrennt; es wurden aus den zwei Hauptzonen folgende Produkte erhalten: a) bei Rf 0,67 57 mg (48%) (E)-Azobenzol (**14**), Smp. $64\text{--}65^\circ$ ([25]: 68°), IR. (KBr) Vergleich mit authentischem **14**; b) bei Rf 0,47 39 mg (22%) N-(o-Phenylazophenyl)-carbamidsäureäthylester (**22**), als gelbliches Öl, nach UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3) identisch mit dem in [11] beschriebenen **22**. Kristallisation aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ergab farblose Nadeln, Smp. $54\text{--}55^\circ$ ([11]: $68\text{--}69^\circ$).

5.3. Thermolyse von 1-Äthoxycarbonyl-2,3-diphenyl-azimin (**17**) in Gegenwart von Cyclohexen. Eine Lösung von 300 mg (1,1 mmol) **17** und 820 mg (10 mmol) Cyclohexen in 4 ml Toluol wurde 4 Std. auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie in 5.2 ergab: a) Bei Rf 0,64 103 mg (51%) **14**, Smp. $64\text{--}65^\circ$ (s. 5.2); b) bei Rf 0,47 76 mg orange-rotes Öl, aus dem durch erneute präp. DC. (SiO_2 , Hexan/Aceton 3:1) 59 mg (21%) **22** (IR.-Vergleich, s. 5.2), isoliert wurden; c) bei Rf 0,2 60 mg gelbes Öl, aus dem durch Kurzwegdestillation bei 60–65%/0,05 Torr 33 mg (20%) N-(Cyclohex-2-en-1-yl)-carbamidsäureäthylester (**23**) erhalten wurden; das Produkt war nach anal. GC.-B 87proz. rein. IR. (Film) und $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) identisch mit den in [26] für **23** beschriebenen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **64**, 1219 (1981).
- [2] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **60**, 816 (1977).
- [3] K. H. Koch & E. Fahr, Angew. Chem. **82**, 636 (1970).
- [4] R. C. Kerber, J. Org. Chem. **37**, 1587 (1972).
- [5] G. V. Boyd, T. Norris & F. P. Lindley, J. Chem. Soc., Perkin I **1977**, 965; G. V. Boyd, T. Norris, P. F. Lindley & M. M. Mahmoud, J. Chem. Soc., Perkin I **1977**, 1612.
- [6] S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees & R. C. Storr, J. Chem. Soc., Perkin I **1975**, 19.
- [7] T. L. Gilchrist & G. E. Gymer, "1,2,3-Triazoles" in A. R. Katritzky & A. J. Boulton (ed.) "Advances in Heterocyclic Chemistry", Vol. 16, Academic Press, New York & London 1974.
- [8] A. J. Boulton, P. J. Halls & A. R. Katritzky, Org. Magn. Res. **1**, 311 (1969).
- [9] M. J. Perkins, J. Chem. Soc. **1964**, 3005.
- [10] W. Lwowski (ed.), "Nitrenes", Wiley-Interscience, New York – London – Sidney – Toronto 1970, vgl. auch W. Lwowski, "Nitrenes", in M. Jones, jr. & R. A. Moss (ed.), "Reactive Intermediates", Vol. 1, John Wiley, New York – Chichester – Brisbane – Toronto 1978.
- [11] R. C. Kerber & P. J. Heffron, J. Org. Chem. **37**, 1592 (1972).

- [12] *W. Lwowski, T. W. Mattingly & T. J. Maricich*, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1591; *J. Hancock*, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1585.
- [13] *W. Lwowski, T. J. Maricich & T. N. Mattingly*, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1200 (1963).
- [14] *W. Lwowski & T. J. Maricich*, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3630 (1965).
- [15] *H.-J. Hediger* «Infrarotspektroskopie» in «Methoden der Analyse in der Chemie», Bd. 11, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main 1971.
- [16] *Sadtler & Heyden* in *The Sadtler Handbook of Ultraviolet Spectra* by N. W. Simon (ed.), 1979.
- [17] *L. Hoesch*, *Helv. Chim. Acta* 64, 38 (1981).
- [18] *W. Lwowski & R. L. Johnson*, *Tetrahedron Lett.* 1967, 891.
- [19] *G. G. Spence, E. C. Taylor & O. Buchardt*, *Chem. Rev.* 1970, 231.
- [20] *S. M. A. Mai*, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 17, 59 (1974).
- [21] *R. Renaud & L. C. Leitch*, *Can. J. Chem.* 32, 545 (1954).
- [22] *K. G. Taylor, S. R. Isaac & J. L. Swigert*, *J. Org. Chem.* 41, 1146 (1976).
- [23] *P. G. Gassmann & K. T. Mansfield*, *Org. Synth.* 49, 1 (1969).
- [24] Swiss Patent 307,629 (Cl 36q), 16. August 1955, nach *Chem. Abstr.* 51, 5113f (1957).
- [25] *H. E. Bigelow & D. B. Robinson*, *Org. Synth. Coll. Vol.* 3, 103 (1955).
- [26] *W. Lwowski & T. W. Mattingly*, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1947 (1965).