

153. Azimine. VII¹⁾. Herstellung durch Oxydation von Triazanen

von Notker Egger²⁾, Lienhard Hoesch³⁾ und André S. Dreiding

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

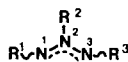
(3. V. 83)

Azimes. VII¹⁾. Preparation by Oxidation of Triazanes

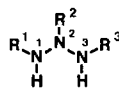
Summary

A novel method for the preparation of certain azimes **4** by oxidation of 1,2,3-trisubstituted triazanes **3** is described. Treatment of 3-aryl-triazane-1,2-di-esters **3a–3c** with lead tetraacetate afforded the 3-aryl-azime-1,2-di-esters **4a–4c**. The precursor triazanes **3a–3c** were prepared by addition of *p*-substituted anilines to diisopropyl diazene-1,2-dicarboxylate **1b**. A comparison of the spectral properties of the azimes **4** with those of the correspondingly substituted triazanes **3** reveals the unsaturated and dipolar nature of the azimes **4**.

1. Einleitung. – Nichtaromatische⁴⁾ Azime⁵⁾ **A** [1], deren drei Substituenten R¹, R² und R³ mit C-Atomen an die N-Atome gebunden sind, wurden bisher auf vier Arten hergestellt: a) durch Addition von Alkoxy-carbonyl-nitrenen an Azoverbindungen [1], b) durch Alkylierung der Ag-Salze von acylierten Triazanen [2], c) durch Cycloaddition von Dihydrodithizon an Acetylene oder Arine mit nachfolgender Ringöffnung [3] und d) aus Azomethinimininen durch Dipol-Metathese [4].



A



B

Diese Methoden verwenden Ausgangsmaterialien, deren N-Atome durchschnittlich auf gleicher Oxydationsstufe liegen wie im Azimin **A**. Wir beschreiben hier eine oxydative Methode zur Herstellung von **A**, nämlich die 1,3-Dihydro-

1) Teil VI, s. [1].

2) Aus der geplanten Dissertation von N. E.

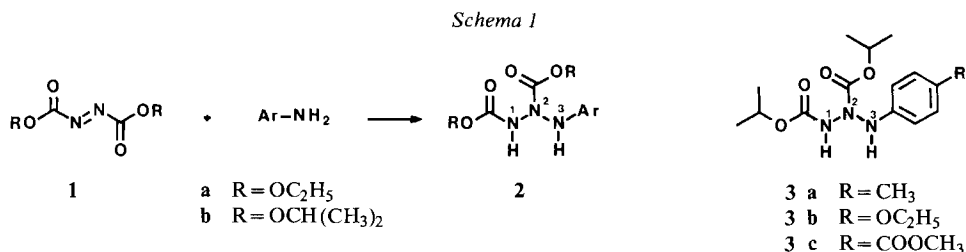
3) Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich, Zollikerstrasse 107, 8008 Zürich.

4) Azime werden als nichtaromatisch klassifiziert, wenn keines seiner N-Atome zu einem aromatischen Ring gehört (vgl. [1]).

5) Für Azime wurde von der Redaktion der Name *Isotriazene* vorgeschlagen [1].

Elimination⁶⁾ von 1,2,3-trisubstituierten Triazanen **B**. Andere 1,3-Dipole (Azomethinimine [6], Nitrone [7], Nitrilimine [8] und Nitriloxide [9]) sind bisher oxydativ erhalten worden, nicht aber Azimine **A**. Damit bestätigt sich die Verwendbarkeit von Triazanen zur Herstellung von ungesättigten Triazaverbindungen (vgl. [10]).

2. 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3). – Unter den 1,2,3-trisubstituierten Triazanen **B** sind 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester **2a** durch Hydro-Amino-Addition⁶⁾ von aromatischen Aminen an Diazendicarbonsäure-ester **1a** leicht zugänglich [11] [12]. Anstelle des Diäthylesters **1a** verwendeten wir den preiswerteren Diisopropylester **1b** für die Addition von 4-Methyl- und 4-Äthoxyanilin sowie von 4-Aminobenzoesäure-methylester (s. *Schema 1*) und erhielten so die kristallinen Triazane **3a**, **3b** und **3c** in Ausbeuten von 85%, 35% bzw. 44%.



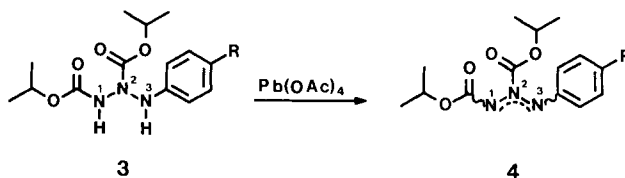
Die charakteristischen Spektraleigenschaften der Triazane **3a–3c** werden zusammen mit denjenigen der Azimine **4a–4c** in *Kap. 4* erwähnt (s. auch *Exper. Teil*). Die Triazane sind etwas lichtempfindlich (Verfärbung), unter Lichtausschluss aber mehrere Wochen bei RT. haltbar.

3. 3-Aryl-azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 4. – Die Triazane **3a–3c** wurden in CH₂Cl₂ bei –70° mit 1 Äquiv. Pb(OAc)₄ in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von K₂CO₃⁷⁾ oxydiert, wobei die Azimine **4a–4c** entstanden (s. *Schema 2*). Bei der Reaktion von **3a** und **3b** fielen **4a** bzw. **4b** fast rein (90 bzw. 85proz.) an; bei der Reaktion von **3c** enthielt das Rohprodukt nur etwa 55% Azimin **4c**. Die Azimine **4a–4c** sind recht instabil: Versuche zur Chromatographie bzw. einfaches Stehenlassen bei RT., insbesondere in Gegenwart von Licht, bewirkten rasche bzw. langsame Gasentwicklung und Verfärbung. Nur durch rasche Chromatographie an Kieselgel bei 4° konnte eine Reinigung (im Falle von **4a** ein kristallines Produkt) erzielt werden. Chromatographie des Rohproduktes aus **3c** lieferte neben **4c** noch 12% des Diesters **5**, 13% des Carbaminsäure-esters **6** (schon im Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet) und 5% des Triazencarbonsäure-esters **7**. Diese Nebenprodukte **5–7** sind identisch mit anderweitig [13] beob-

⁶⁾ Benennung nach der «IUPAC Provisional Nomenclature for Straightforward Transformations» in [5].

⁷⁾ Wegen der Säurelabilität [13] der Azimine **4** war der K₂CO₃-Zusatz erforderlich, um die dem kommerziellen Pb(OAc)₄ anhaftende und die bei der Reaktion entstehende Essigsäure zu neutralisieren.

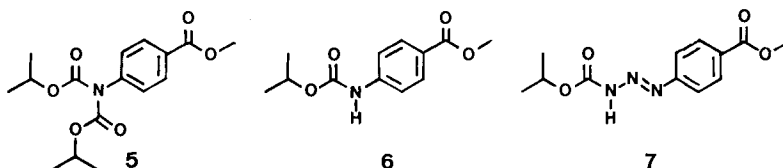
Schema 2



R	Azimin	Ausbeute Rohprodukt ^{a)}	gereinigt ^{b)}
CH ₃	4a	85%	71%
OC ₂ H ₅	4b	86%	65%
COOCH ₃	4c	50%	45%

a) ¹H-NMR-spektroskopisch im Rohprodukt bestimmt.

b) Nach rascher Chromatographie bei 4° ¹H-NMR-rein.



achteten Umwandlungsprodukten der Azimine **4**. Unter Lichtausschluss bei -70° liessen sich die Azimine **4** einige Wochen aufbewahren.

4. Eigenschaften der Triazane **3 und Azimine **4**.** – Ein Vergleich der Eigenschaften der hier beschriebenen Substanzen belegt die Struktur von **3a–3c** als Triazane und von **4a–4c** als Azimine, insbesondere indem sie **3** als gesättigte, **4** jedoch als ungesättigte und dipolare Triazasysteme ausweisen. Dies kommt durch die in der *Tabelle* gezeigte Gegenüberstellung einiger charakteristischer Spektraldaten der beiden Substanztypen wie folgt zum Ausdruck.

Tabelle. Charakteristische Spektraldaten^{a)} für den Vergleich der Triazane **3a–3c** mit den Aziminen **4a–4c**

	UV (nm)	IR (cm ⁻¹)				NMR (δ in ppm)								
		NH	NH	C=O	C=O	¹ H-			¹³ C-					
						NH	NH	ortho-H	HC(CH ₃) ₂	gem.(CH ₃) ₂	C=O	C=O		
3a–3c	230–280 ^{b)}	3325	3285	1730	1700	7,3	6,6	6,8	4,95	1,2	156	155		
4a–4c	350–380 ^{c)}	-	-	1820 ^{d)}	1683 ^{c)}	-	-	ca. 8	5,2	4,9	1,45	1,3	161	151

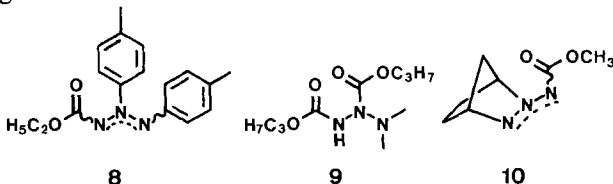
a) Für die volle Beschreibung der Spektren s. *Exper. Teil*. Die Zahlen stellen Durchschnittswerte für die angegebenen Verbindungen dar.

b) Vgl. die ähnlichen UV-Spektren der entsprechenden Aniline: 4-Methylanilin und 4-Aminobenzoesäuremethylester [14], 4-Äthoxyanilin [15].

c) Für UV- und IR-Spektren von ähnlichen Acylaziminen s. [1], für IR-Spektren ähnlicher Aminimide s. [16] [17].

d) Für IR-Spektren ähnlicher Aminimide s. [16] [18].

Neben den in den Aziminen **4** abwesenden, in den Triazanen **3** aber deutlich sichtbaren zwei (NH)-Substrukturen, erwähnen wir die ausgedehntere Konjugation bei **4**, welche sich in dem um etwa 100 nm bathochrom verschobenen UV-Hauptmaximum, in den Verschiebungen der IR-Carbonylbanden und in den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der aromatischen Protonen äussert. Charakteristisch für die dipolare Struktur der Azimine sind die niederfrequente IR-Bande von $\text{O}=\text{C}(\text{N}(1))$ (vgl. [1]) und die hochfrequente Bande für $\text{O}=\text{C}(\text{N}(2))$, sowie die Unterschiede zwischen den $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen der beiden Carbonyl-C-Atome und zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der beiden Isopropylreste. Charakteristisch für das konjugierte Azimin-System ist die Tieffeldverschiebung von jeweils zwei aromatischen Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren⁸⁾. Deren Zuordnung als *ortho*-Protonen (*ortho* zum N-Atom) basiert auf dem Vergleich von **3c** mit **4c**, denn in **3c** liegen die aromatischen Protonensignale genügend weit voneinander und lassen sich durch Inkrementrechnungen [19] oder Vergleich mit jenen von 4-Aminobenzoesäure-methylester [20] zuordnen. In diesem Fall ist also der Übergang von einem π -Donor (Triazan) zu einem π -Akzeptor (Azimin) erkennbar (vgl. z. B. Aniline mit Nitrobenzolen [20]). Dementsprechend wurden auch bei **4a** und **4b** die Tieffeldsignale den *ortho*-Protonen zugeordnet.



Das $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum des Triazans **3a** zeigt drei Signale bei -260 ($J(\text{N},\text{H}) = 103$ Hz), -250 und -270 ($J(\text{N},\text{H}) = 85$ Hz) ppm für N(1), N(2) bzw. N(3). Die grössere Kopplung ordnet das erste Signal dem amidischen N(1) zu [21], die kleinere das dritte Signal dem anilinischen N(3). Dieses Spektrum ist demjenigen des Triazans **9** [10] sehr ähnlich. Für das entsprechende Azimin **4a** konnte bisher kein befriedigendes $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum gemessen werden; das Azimin **10** [1] zeigt ^{15}N -Signale bei -14 , -41 und -144 ppm [22].

Azimine besitzen im Prinzip zwei Stereoelemente, nämlich N(1),N(2) und N(2),N(3), so dass theoretisch vier Stereoisomere möglich sind. Bisher wurden bei Aziminen höchstens zwei Stereoisomere beobachtet [1] [23]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a–4c** bei RT. geben den Eindruck einer einheitlichen Spezies, was auf die Anwesenheit eines einzigen Isomeren oder auf eine auf der $^1\text{H-NMR}$ -Skala rasche Umwandlung von zwei oder mehreren Isomeren hinweist. Beim Abkühlen der Probe bis zu -60° blieb das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** unverändert, dasjenige von **4c** jedoch erfuhr zuerst eine Verbreiterung gewisser Signale, dann wieder eine Verschärfung zu neuen Signalen. Eine Interpretation der beobachteten Veränderungen (s. *Exper. Teil*) aufgrund einer Azimin-Stereoisomerie ist aber nicht evident.

⁸⁾ Dieser Effekt bestätigt die in [1] für 2,3-Bis(4-methylphenyl)azimincarbonsäure-äthylester (**8**) getroffene Zuordnung des 2-Protonen- $^1\text{H-NMR}$ -Signals bei 8,30 ppm zu *ortho*-Protonen und erlaubt es nun, diese dem endständigen Arylrest an N(3) zuzuweisen.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und Dr. *R. Hollenstein* für das Messen der ^{15}N -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. S. [10]. – Die ^1H -NMR-Spektren wurden durchwegs als Spektren erster Ordnung analysiert und beschrieben. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für die aromatischen C-Atome der Azimine **4** ist hypothetisch. Der Ausdruck « ^1H -NMR-rein» bedeutet mindestens 95% rein, d.h., dass nur Signale der beschriebenen Verbindung im normal gemessenen ^1H -NMR-Spektrum sichtbar gewesen sind. MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochaufgelösten Spektren.

2. Herstellung der 3-Aryl-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 3. – 2.1. *3-(4-Methylphenyl)-triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3a)*. Analog zu der in [11] für den Diäthylester **1a** beschriebenen Methode wurde eine Lösung von 5,35 g (50 mmol) 4-Methylanilin in 15 ml Et_2O unter Rühren mit 10,1 g (50 mmol) *Diazendicarbonsäure-diisopropylester (Azodicarbonsäure-diisopropylester, 1b)* versetzt und während 2 Tagen im Dunkeln bei RT. und dann über Nacht bei 0° stehengelassen, wonach das Produkt ausgefallen war. Filtration ergab 13,3 g (85%) ^1H -NMR-reines **3a** (Rohprodukt) als schwachgelbe Nadeln, Smp. 117–118,5°. Zweimalige Umkristallisation aus EtOH lieferte eine analytische Probe als farblose Nadelchen, Smp. 118,5–119,5°. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 286 (1500), 234 (12400). IR (KBr): 3322m und 3275m (NH), 2980m, 2938w, 1732s und 1696s (C=O), 1620m, 1518m, 1503m, 1467w, 1412w, 1383m, 1260s, 1240s, 1187m, 1105s, 1040m. ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7,28 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 7,00 (d, $J=8,5$, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 6,68 (d, $J=8,5$, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 6,45 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,93 (sept., $J=6,5$, 2 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2,22 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{--C(4')}$); 1,18 (d, $J=6,5$, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^1H -NMR (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 7,76 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 7,02 (d, $J=8,5$, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 6,75 (d, $J=8,5$, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 6,70 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,88 und 4,84 (je sept., $J=6,5$, je 1 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2,17 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{--C(4')}$); 1,18 und 1,16 (je d, $J=6,5$, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3): 156,6 und 155,5 (je s, 2 CO); 143,7 (s, C(1')); 130,5 (s, C(4')); 129,7 (d, C(3') und C(5')); 113,9 (d, C(2') und C(6')); 71,6 und 70,2 (je d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22,0 und 21,9 (je q, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 20,5 (q, $\text{CH}_3\text{--C(4')}$), die drei letztgenannten Signale im Höhenverhältnis ca. 2:2:1. ^{15}N -NMR (20,28 MHz, CDCl_3): –249,5 (N(2)); –260,4 (d, $J=102,5$, N(1)); –270,0 (d, $J=84,7$, N(3)). MS (70 eV): 309 (10, M^+), 120 (7), 119 (31), 108 (13), 107 (100, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$), 106 (81, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$), 104 (6), 103 (6), 92 (9), 91 (69, C_7H_7), 79 (16), 78 (9), 77 (21), 76 (9).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (309,37) Ber. C 58,24 H 7,49 N 13,58% Gef. C 58,47 H 7,70 N 13,82%

2.2. *3-(4-Äthoxyphenyl)triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3b)*. Analog der Umsetzung mit **1a** in [11] wurde ein Gemisch von 4,04 g (20 mmol) *Diazendicarbonsäure-diisopropylester (Azodicarbonsäure-diisopropylester, 1b)* und 2,74 g (20 mmol) frisch destilliertem 4-Äthoxyanilin 1 Tag bei RT. im Dunkeln und 1 Tag bei 0° stehengelassen, mit 20 ml Et_2O trituriert und der ausgefallene Festkörper nach Kühlen bei 0° über Nacht abfiltriert, mit Et_2O gewaschen (Rohprodukt) und anschliessend in ca. 40 ml CHCl_3 gelöst. Das unlösliche Nebenprodukt, *N,N'*-Bis(4-äthoxyphenyl)-harnstoff (38 mg, < 1%) wurde abfiltriert, Smp. 228–234° ([24]: 232–234°). Das Material der CHCl_3 -Mutterlauge wurde eingedampft und deponierte zusammen mit dem Material der eingeengten Et_2O -Waschlösung 2,38 g (35%) analysenreines **3b** in farblosen Nadelchen, Smp. 89,5–91° (Zers. unter Gasentwicklung). UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 295 (2800), 235 (13600). IR (KBr): 3310m und 3268m (NH), 2988m, 2940w, 1729s und 1712s (C=O), 1602w, 1511s, 1481w, 1470w, 1420w, 1388m, 1270s, 1241s. ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): 7,45 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(1)); 6,78 (s, 4 H, H–C(2'), H–C(3'), H–C(5') und H–C(6')); 6,40 (br. s, 1 H, austauschbar mit D_2O , HN(3)); 4,98 (sept., $J=6,5$, 2 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,98 (q, $J=7$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,33 (t, $J=7$) und 1,23 (d, $J=6,5$, zusammen 15 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ und 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3): 156,3 und 155,2 (je s, CO); 153,8 (s, C(4')); 139,5 (s, C(1')); 115,4 und 115,2 (je d, C(2'), C(3'), C(5') und C(6')); 71,2 und 69,8 (je d, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 63,7 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 21,6 und 21,5 (je q, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 14,6 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), die drei letztgenannten Signale im Höhenverhältnis ca. 2:2:1. MS: 339 (9, M^+), 196 (6), 177 (6), 150 (14), 149 (25),

138 (6), 137 (46, C₈H₁₁NO), 136 (100, C₈H₁₀NO), 122 (9), 121 (57, C₈H₉O), 109 (29), 108 (77), 106 (14), 103 (8), 94 (12), 93 (7), 91 (8), 88 (9), 81 (10), 80 (10), 77 (10), 76 (10), 74 (19).

C₁₆H₂₅N₃O₅ (339,40) Ber. C 56,62 H 7,42 N 12,38% Gef. C 56,61 H 7,57 N 12,44%

2.3. *3-(4-Methoxycarbonylphenyl)triazan-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (3c)*. Eine im Ultraschallbad hergestellte Lösung von 26,4 g (175 mmol) 4-Aminobenzoesäure-methylester in 50 ml THF wurde mit 35,3 g (175 mmol) **1b** versetzt und die Reaktionslösung während 8 Wochen im Dunkeln bei RT. stehengelassen. Filtration der ausgefallenen Kristalle, Waschen mit Et₂O und Trocknen bei RT./10⁻² Torr ergab 27,4 g (44%) ¹H-NMR- und anal. DC-reines Triazan **3c**, Smp. 139–140,5°, anal. DC (SiO₂, Et₂O, UV₂₅₄): R_f 0,55. Umkristallisation aus Toluol/AcOEt lieferte eine analytische Probe von **3c** als körnige, schwach gelbe Prismen, Smp. 140–141,5°. UV (C₂H₅OH): 280 (18000), 216 (9800). IR (KBr): 3340m und 3317m (NH), 2980m, 2940w, 1738s und 1692s (O=C(N,O)), 1715 (O=C(Ar)), 1603s, 1493m, 1432m, 1372m, 1290m, 1262s, 1173s, 1106s. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 7,90 (*d*, *J*=8,5, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 7,29 und 6,83 (je *s*, je 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1) und HN(3)); 6,77 (*d*, *J*=8,5, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 4,98 und 4,96 (je *sept.*, *J*=6,5, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 3,81 (*s*, 3 H, CH₃O); 1,20 und 1,18 (je *d*, *J*=6,5, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 166,8 (*s*, OC(Ar)), 156,1 und 155,4 (je *s*, 2 OC(N,O)); 150,1 (*s*, C(1')); 131,1 (*d*, C(3') und C(5')); 122,1 (*s*, C(4')); 111,9 (*d*, C(2') und C(6')); 71,8 und 70,2 (je *d*, 2 (CH₃)₂CH); 51,4 (*q*, CH₃O); 21,7 und 21,5 (je *q*, (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 353 (5, *M*⁺), 163 (19), 135 (41, C₈H₇O₂), 120 (42), 103 (6), 92 (11), 86 (16), 84 (25), 76 (7).

C₁₆H₂₃N₃O₆ (353,38) Ber. C 54,38 H 6,56 N 11,89% Gef. C 54,28 H 6,44 N 11,64%

Wenn die Reaktion bei 35° ausgeführt wurde, entstand als Nebenprodukt (ca. 30%) der in CHCl₃ unlösliche *N,N'*-Bis(4-methoxycarbonylphenyl)-harnstoff, Smp. 244–247° ([25]: 246°).

Die Triazane **3a–3c** liessen sich bei RT. unter Lichtausschluss einige Wochen unzersetzt aufbewahren.

3. Herstellung der 3-Aryl-azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester 4. – 3.1. *Allgemeines*. Die Oxydation der Triazane und Aufarbeitung der Produkte wurde unter Lichtausschluss oder Rotlicht durchgeführt. Eine Lösung des Triazans in CH₂Cl₂ wurde unter N₂ auf –70° abgekühlt, mit 10 Moläquiv. festem K₂CO₃ und 1 Moläquiv. 85% Pb(OAc)₄⁹ aufs Mal unter Rühren versetzt. Das Gemisch wurde rasch (< 30 Min.) bis zu RT. erwärmt, auf vollständigen Pb(OAc)₄-Verbrauch mittels KI/Stärke-Papier überprüft und filtriert. Der Festkörper wurde mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat mit den Waschlösungen bei 20°/11 Torr und danach bei 0,01 Torr eingedampft, wobei das als Rohprodukt bezeichnete Azimin **4** zurückblieb. Weitere Reinigung der Azimine war nur durch rasche Lobar-Chromatographie bei 4° möglich.

3.2. *3-(4-Methylphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4a)*. Aus 1,24 g (4 mmol) **3a** (Rohprodukt aus *Exper. 2.1*) in 15 ml CH₂Cl₂, 5,52 g (40 mmol) K₂CO₃ und 2,08 g (4 mmol) 85% Pb(OAc)₄⁹ entstanden 1,16 g **4a** als Rohprodukt in Form eines gelben Öls, das nach ¹H-NMR (90±5%) rein war, d.h. Ausbeute ca. 85%. Davon lieferten 210 mg nach präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 5 ml/Min., Säule A) bei 4° in einer ersten Fraktion 146 mg (also 65% Ausbeute) ¹H-NMR-reines **4a** als hellgelbes Öl, anal. DC (SiO₂, Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,45. UV (C₂H₅OH): 363 (19900), 238 (6200). IR (Film): 2985m, 2940w, 1813s (O=C–N(2)), 1782m, 1740w, 1682s (O=C–N(1)), 1635w, 1607m, 1497m, 1470m, 1258s, 1220s, 1110s, 1078s. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8,10 (*d*, *J*=8,5, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 7,26 (*d*, *J*=8,5, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 5,24 und 4,99 (je *sept.*, *J*=6,5, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,39 (*s*, 3 H, CH₃–C(4')); 1,46 und 1,34 (je *d*, *J*=6,5, zusammen 12 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, –60°): unverändert wie bei RT. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 160,9 (*s*, OC–N(2)); 151,0 (*s*, OC–N(1)); 142,9 und 141,5 (je *s*, C(1') und C(4')); 129,3 und 127,6 (je *d*, C(2') und C(6'), C(3') und C(5')); 76,8 und 70,6 (je *d*, (CH₃)₂CH); 21,9, 21,5 und 21,2 (je *q*, (CH₃)₂CH, CH₃–C(4'), (CH₃)₂CH, Intensitätsverhältnis ca. 2:1:2). MS (15 eV): 307 (2, *M*⁺), 218 (3), 206 (2, C₁₁H₁₄N₂O₂), 193 (8), 151 (14), 130 (12), 119 (58, C₇H₇N₂), 107 (13, C₇H₉N), 106 (75, C₇H₈N), 92 (35), 91 (100, C₇H₇), 90 (20), 89 (6), 88 (14), 70 (5).

C₁₅H₂₁N₃O₄ (307,35) Ber. C 58,62 H 6,89 N 13,67% Gef. C 58,36 H 7,17 N 13,74%

⁹) Das von uns verwendete Pb(OAc)₄ enthielt 15% AcOH.

Eine zweite Fraktion ergab 16 mg (6%) nach $^1\text{H-NMR}$ ($90 \pm 5\%$) reinen 3-(4-Methylphenyl)triazen-1,3-dicarbonsäure-diisopropylester als Öl, nach Kristallisation aus Petroläther, Smp. 94,5–96°, anal. DC (SiO_2 , Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,31, identisch mit dem in [13] erhaltenen Produkt der Photolyse des Azimins 4a.

Versuche, das oben als Rohprodukt bezeichnete 4a destillativ (statt chromatographisch) weiter zu reinigen, führten zu Zersetzung unter Gasentwicklung.

Ein Ansatz¹⁰⁾ mit 6,19 g (20 mmol) 3a in 75 ml CH_2Cl_2 , 27,64 g (200 mmol) K_2CO_3 und 10,43 g (20 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ bei normalem Laborlicht lieferte, nach in zwei Portionen bei 4° ausgeführter präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 63 ml/Min., Säule C), in den beiden ersten Fraktionen 4,37 g (71%) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4a als hellgelbes Öl, nach Stehen bei –20° mit 10 ml Pentan und 1 ml Et_2O 2,90 g (47%) 4a als hellgelbes Pulver, Smp. 36–38°. Umkristallisation aus Pentan bei –27° lieferte reines 4a als gelbes Pulver, Smp. 45–46°.

3.3. 3-(4-Äthoxyphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4b). Aus 680 mg (2 mmol) 3b (Rohprodukt aus Exper. 2.2) in 15 ml CH_2Cl_2 , 2,76 g (20 mmol) K_2CO_3 und 1,04 g (2 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ entstanden 685 mg 4b als Rohprodukt in Form eines orange-roten Öls, das nach $^1\text{H-NMR}$ ($85 \pm 5\%$)-rein war, d.h. Ausbeute ca. 86%. Davon lieferten 240 mg nach präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 3,8 ml/Min., Säule A) bei 4° 117 mg (also 50% Reaktionsausbeute) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4b als hellgelbes Öl, welches bei –70° teilweise als grobe Prismen auskristallisierte, anal. DC (SiO_2 , Et_2O): R_f 0,60. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 382 (23100), 248 sh (5900), 231 (6200). IR (Film): 2987m, 2942w, 1812s (O=C–N(2)), 1778w, 1675s br. (O=C–N(1)), 1602s, 1565m, 1500m, 1475m, 1245s, 1225s, 1158s, 1108s, 1073s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 8,35 (d, $J=9$, 2 H, H–C(2') und H–C(6')); 6,96 (d, $J=9$, 2 H, H–C(3') und H–C(5')); 5,25 und 5,01 (je sept., $J=6$, 2 H, 2 (CH_3)₂CH); 4,10 (q, $J=6,5$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,46 und 1,35 (je d, $J=6$) und 1,43 (t, $J=6,5$, zusammen 15 H, 2 (CH_3)₂CH und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3 , Cr(acac)₃-Zusatz): 161,3 und 161,2 (je s, C(4') und OC–N(2)); 151,3 (s, OC–N(1)); 138,4 (s, C(1')); 131,0 (d, C(3') und C(5')); 114,5 (d, C(2') und C(6')); 76,8 und 69,9 (je d, (CH_3)₂CH); 64,1 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 22,1 und 21,3 (je q, 2 (CH_3)₂CH); 14,7 (q, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). MS (15 eV): 337 (2, M^+), 242 (11), 223 (20), 181 (35), 164 (5), 163 (28), 153 (9), 150 (10), 149 (49, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$), 137 (6), 135 (26, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$), 132 (7), 130 (11), 122 (45), 121 (54, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$), 120 (5), 109 (8), 108 (8), 107 (7), 106 (70), 94 (37), 88 (15), 42 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$ (337,38) Ber. C 56,96 H 6,87 N 12,46% Gef. C 56,02 H 6,74 N 11,83%

Ein Ansatz¹⁰⁾ mit 6,80 g (20 mmol) 3b in 150 ml CH_2Cl_2 , 27,64 g (200 mmol) K_2CO_3 und 10,43 g (20 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ bei normalem Laborlicht lieferte, nach in zwei Portionen bei 4° ausgeführter präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 63 ml/Min., Säule C), in den beiden ersten Fraktionen 4,40 g (65%) $^1\text{H-NMR}$ -reines 4b als hellgelbes Öl.

Die beiden zweiten Fraktionen, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,41, lieferten nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 0,64 g (9%) $^1\text{H-NMR}$ -reinen 3-(4-Äthoxyphenyl)triazen-1,3-dicarbonsäure-diisopropylester als beige Nadelchen, Smp. 106,5–107° (Zers. unter Gasentwicklung), identisch mit dem in [13] erhaltenem Produkt der Photolyse des Azimins 4b.

3.4. 3-(4-Methoxycarbonylphenyl)azimin-1,2-dicarbonsäure-diisopropylester (4c). Aus 1,77 g (5 mmol) 3c (Rohprodukt aus Exper. 2.3) in 45 ml CH_2Cl_2 , 6,91 g (50 mmol) K_2CO_3 und 2,61 g (5 mmol) 85% $\text{Pb}(\text{OAc})_4^9$ entstanden 1,73 g 4c als Rohprodukt in Form eines zähflüssigen, braunen Öls, das nach $^1\text{H-NMR}$ ($55 \pm 5\%$)-rein war, d.h. Ausbeute ca. 50% und (als einzige andere identifizierbare Substanz) ($10 \pm 5\%$) N-(4-Methoxycarbonylphenyl)carbaminsäure-isopropylester (6) enthielt. Ein Teil des Öls, nämlich 1,07 g, wurde mit präp. Lobar-LC (Hexan/AcOEt 4:1, 9,5 ml/Min.) bei 4° chromatographiert:

Die erste Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,44, ergab nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 118 mg (also 12% Ausbeute) $^1\text{H-NMR}$ -reinen N-(4-Methoxycarbonylphenyl)-N-(isopropoxycarbonyl)carbaminsäure-diisopropylester (5) als weisses Pulver, Smp. 61–63°, nach einer weiteren Umkristallisation, Smp. 63–64°. Alle Spektraldaten sind mit der in [13] nach Photolyse von 4c und thermischer Zersetzung des Photoprodukts erhaltenen Verbindung 5 identisch.

¹⁰⁾ Hr. H. Hilpert hat die Azimine 4a–4c in unserem Laboratorium auch in grösserem Maßstab hergestellt; seine Erfahrungen sind in den hier angegebenen Beschreibungen ebenfalls berücksichtigt.

Die zweite Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,33, lieferte 494 mg (45%) $^1\text{H-NMR}$ -reines **4c** als gelbes Öl. UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 361sh (11700), 352 (12900), 259 (8900), 231 (11300). IR (Film): 2995m, 2960m, 1820s ($\text{O}=\text{C}-\text{N}(2)$), 1785m, 1730s ($\text{O}=\text{C}(\text{Ar})$), 1692s ($\text{O}=\text{C}-\text{N}(1)$), 1630m, 1610m, 1508m, 1472m, 1440m, 1416m, 1280s br., 1250s br., 1215s br., 1110s br. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 8,10 und 7,75 (je *d*, beide $J=8,5$, je 2 H, $\text{H}-\text{C}(2')$, $\text{H}-\text{C}(3')$, $\text{H}-\text{C}(5')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,15 und 4,85 (je *sept.*, $J=6,5$, 2 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,96 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,47 und 1,31 (je *d*, $J=6,5$, zusammen 12 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). Einstrahlen bei 7,75 (*d*) ergab 8,10 (*s*). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, 22°): 8,03 (*d*, $J=8,5$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{H}-\text{C}(5')$); 7,71 (br. *d*, $J=8,5$, 2 H, $\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,11 und 4,80 (je *sept.*, $J=6,3$, je 1 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,86 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,38 und 1,23 (je *d*, $J=6,3$, je 6 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, -17°): 8,02 (br. *d*, $J=8,5$); 7,90 (br. *s*); 5,12 und 4,81 (je br. *s*); 3,81 (*s*); 1,34 (*d*, $J=6,3$); 1,19 (*d*, verbreitert, $J=6,3$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ 4:1, -60°): 8,07 (*s*, 4 H, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $\text{H}-\text{C}(5')$, $\text{H}-\text{C}(2')$ und $\text{H}-\text{C}(6')$); 5,20 und 4,86 (je *sept.*, $J=6,3$, je 1 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,83 (*s*, 3 H, CH_3O); 1,37 und 1,24 (je *d*, $J=6,3$, je 6 H, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): 166,0 (*s*, $\text{OC}(\text{Ar})$); 160,1 (*s*, $\text{OC}-\text{N}(2)$); 150,6 (br. *s*) und 150,2 (*s*, $\text{C}(1')$ und $\text{OC}-\text{N}(1)$); 129,9 (*s*, $\text{C}(4')$); 129,9 (*d*, $\text{C}(3')$ und $\text{C}(5')$); 125,0 (br. *d*, $\text{C}(2')$ und $\text{C}(6')$); 77,0 und 72,4 (je *d*, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 52,2 (*q*, CH_3O); 21,6 und 21,2 (je *q*, $2(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 237 (10), 226 (6), 195 (21), 182 (7), 178 (9), 167 (7), 165 (5), 164 (13), 163 (8, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$), 151 (12, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$), 146 (6), 139 (11), 135 (27, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$), 120 (19), 111 (5), 106 (10), 105 (10), 104 (10), 103 (6), 79 (4), 77 (9), 76 (5), 75 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ (351,37) Ber. C 54,69 H 6,02 N 11,96% Gef. C 55,25 H 6,37 N 11,40%

Unter Lichteinfluss und beim Stehenlassen bei RT. zersetzte sich **4c** unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung.

Die dritte Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,24, ergab 96 mg (13%) $^1\text{H-NMR}$ -reinen Ester **6** als farblose Nadeln, Smp. nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 145–147°. Alle Spektraldaten sind mit denen des in [13] durch Photolyse von **4c** erhaltenen Nebenprodukts **6** identisch.

Die vierte Fraktion, anal. DC (Hexan/AcOEt 4:1): R_f 0,11, ergab 77 mg (ca. 5%) nach $^1\text{H-NMR}$ ca. 65%-reinen 1-(4-Methoxycarbonylphenyl)triazen-3-carbonsäure-isopropylester (**7**), identisch mit der in [13] durch Umsatz von **4c** mit Pyrrolidin erhaltenen Verbindung **7**.

Ein Ansatz¹⁰) mit 6,36 g (18 mmol) Triazan **3c** in genau gleicher Weise, aber bei normalem Laborlicht, und mit gleicher Aufarbeitung wie für die grösseren Ansätze in *Exper.* 3.2 und 3.3 beschrieben, ergab dieselben Produkte in vergleichbaren Ausbeuten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 217 (1982).
- [2] O. A. Lukyanov, Yu. B. Salamonov & B. N. Khasapov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981, 2404.
- [3] K. T. Potts, A. J. Elliot, G. R. Titus, D. Al-Hal, P. F. Lindley, G. V. Boyd & T. Norris, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1981, 6292 und dort zitierte Literatur.
- [4] K. Burger, O. Dengler, A. Gieren & V. Lamm, *Chem. Ztg.* 106, 408 (1982); D. Bell & A. E. Tipping, *J. Fluorine Chem.* 10, 567 (1978).
- [5] J. F. Bunnett, *Pure Appl. Chem.* 53, 305 (1981).
- [6] G. Zinner & T. Krause, *Arch. Pharm.* 310, 704 (1977); W. Oppolzer & H. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1711.
- [7] R. O. C. Norman, R. Purchase & C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1972, 1701.
- [8] T. Shimizu, Y. Hayashi, S. Ishikawa & K. Teramura, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 55, 2456 (1982); R. O. C. Norman, R. Purchase & C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1972, 1692; J. B. Aylward, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1495; W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward & R. O. C. Norman, *ibid.* 1969, 2587.
- [9] G. Just & K. Dahl, *Tetrahedron* 24, 5251 (1968).
- [10] N. Egger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 66, 1416 (1983).
- [11] G. S. Misra & S. B. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.* 37, 177 (1960).

- [12] *O. Diels*, Justus Liebigs Ann. Chem. 429, 1 (1922); *R.A. Lee*, Dissertation, University of Cincinnati 1976.
- [13] *H. Hilpert, N. Egger, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, in Vorbereitung.
- [14] *P. Grammaticakis*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, 220.
- [15] Sadtler Standard Ultra Violet Spectra 5, 1286 (1975).
- [16] *W.S. Wadsworth & W.D. Emmons*, J. Org. Chem. 32, 1279 (1967).
- [17] *M. Liler & D.G. Morris*, J. Chem. Soc., Perkin I 1977, 909; *J. Streith, J.P. Luttringer & M. Nastasi*, J. Org. Chem. 1971, 36.
- [18] *M. Takahashi, K. Takiguchi & S. Imaizumi*, Synthesis 1982, 155.
- [19] *E. Pretsch, C. Clerc, J. Seibl & W. Simon*, «Strukturaufklärung organischer Verbindungen», Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- [20] The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, Heyden, London 1978.
- [21] *G.J. Martin, M.L. Martin & J.P. Guesnard*, '¹⁵N-NMR Spectroscopy' in P. Diehl, E. Fluck & R. Kosfeld (ed.), 'NMR Basic Principles and Progress', Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981, Vol. 18.
- [22] *H. Hilpert, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, unveröffentlicht.
- [23] *C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta 64, 1219 (1981).
- [24] *J.K. Thomson & F.J. Wilson*, J. Chem. Soc. 1933, 1262.
- [25] *T. Zincke & B. Helmert*, Justus Liebigs Ann. Chem. 291, 332 (1896).