

VON PROF. DR. L. HORNER UND DR. A. CHRISTMANN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MAINZ

*Imene sind Molekülfragmente mit Elektronensextett am Stickstoff, die thermisch oder photochemisch aus Stickstoffwasserstoffsäure oder organischen Aziden entstehen. Die Kinetik der Azidsplaltung, spektroskopische Daten und Elektronenspinresonanz-Messungen beweisen für die untersuchten Imene die Diradikal-Natur. Imene können unter Verschiebung von Wasserstoff zu Iminen isomerisieren, Nachbarmolekeln unter Bildung von primären Aminen Wasserstoff entziehen und unter internem Wasserstoffentzug Ringe bilden (Einschiebungsreaktionen). Isomerisierung und Wasserstoffverschiebung werden bevorzugt bei Alkylimenen beobachtet, doch können unter günstigen strukturellen Voraussetzungen auch Arylimene unter Wasserstoffverschiebung Imine bilden. Arylimene dimerisieren zu Azoverbindungen und reagieren intra- und intermolekular mit nucleophilen Partnern. Sowohl starre als auch umlagerungsfähige Acylimene, die thermisch oder photolytisch aus Säureaziden erzeugt werden können, lagern sich zum Beispiel an Dimethylsulfid oder Dimethylsulfoxyd an und bilden Sulfoximine bzw. Sulfoximine. Nucleophile Partner wie Alkohole und Amine reagieren ebenfalls mit Imenen. Außer den Aziden können auch Aniloxide zu Imenen gespalten werden. N-Chloramine und Hydroxylamin-O-sulfonsäuren setzen sich mit nucleophilen Partnern wahrscheinlich nicht über die Imen-Zwischenstufe, sondern im Sinne einer  $S_N$ -Reaktion um. Dazu wird ein experimentum crucis mitgeteilt und besonders auf die Raschigsche Hydrazin-Synthese eingegangen.*

## 1. Einleitung

Zur Erzeugung energiereicher, ungeladener Molekülfragmente mit Elektronensextett hat sich die Ablösung energiearmer Spaltstücke vielfach bewährt. So entstehen Carbene durch thermische oder photochemische Abspaltung von  $N_2$  oder CO aus Diazoalkanen bzw. Ketenen oder durch  $\alpha$ -Eliminierung von Halogenwasserstoffsäure aus Halogenalkanen unter Mitwirkung starker Basen [1]. Entsprechend können ortho-substituierte Aromaten in Arine übergeführt [2] und Molekülfragmente mit Elektronenmangel in 1- oder 3-Stellung zu 1,3-Dipolaren Additionen verwendet werden [3]. Die Fragmente mit Elektronensextett sind sehr reaktionsfähig und können durch Additions- oder Einschiebungsreaktionen abgefangen werden.

Den Carbenen nahe verwandt sind die Derivate des einwertigen Stickstoffs, die Imene. Carbene und Imene sind isoelektronisch: Sie können nach ähnlichen Methoden erzeugt und nachgewiesen werden. Die Suche nach weiteren Gemeinsamkeiten zwischen Carbenen und Imenen und nach Möglichkeiten zur präparativen Verwendung hat die Entwicklung der Imen-Chemie in den letzten Jahren stark gefördert.

Die Fragmente  $R-\bar{N}$  werden nicht einheitlich bezeichnet. Lüttringhaus, Jander und Schneider [4] haben 1959, in Analo-

gie zur Bezeichnung Carben, den mnemotechnisch günstigen Namen Imin vorgeschlagen. Diesem Vorschlag haben sich Appl und Büchner [5] und wir angeschlossen [6]. Auf Bezeichnungen wie Imin [1], Imin-Radikal [7,8], Phenylstickstoff  $C_6H_5N$  [9] und electron deficient nitrogen sollte man zur Vermeidung von Mißverständnissen in Zukunft verzichten. In der angelsächsischen Literatur haben sich die Bezeichnungen azene [10,11] und nitrene [12–14] eingebürgert.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß H. Staudinger [15] die von ihm erstmalig dargestellten Iminoketene  $R_2C=C=NR$  zunächst als Imene bezeichnet, dann aber diesen Namen zugunsten von Ketimin [16] zurückgezogen hat.

[5] R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber. 95, 849 (1962).

[6] L. Horner u. A. Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963).

[7] F. O. Rice u. Th. A. Luckenbach, J. Amer. chem. Soc. 82, 2681 (1960).

[8] J. F. Heacock u. M. T. Edmison, J. Amer. chem. Soc. 82, 3460 (1960).

[9] M. Appl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 92, 2961 (1959).

[10] G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 83, 2489 (1961).

[11] P. A. S. Smith u. J. H. Hall, J. Amer. chem. Soc. 84, 480 (1962).

[12] G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 82, 4717 (1960).

[13] D. H. R. Barton u. L. R. Morgan, jr., J. chem. Soc. (London) 1962, 622.

[14] Der Begriff Nitren, der von H. Staudinger und K. Miescher für die C-analogen Verbindungen der Nitrogruppe in Anspruch genommen worden war [Helv. chim. Acta 2, 554 (1919)], ist wieder frei, nachdem C. H. Hassall u. A. E. Lippman die wahre Struktur des früheren Nitrens aufgeklärt haben [J. chem. Soc. (London) 1953, 1059].

[15] H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51 (1907).

[16] H. Staudinger u. J. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 72 (1920).

[1] Einen ausgezeichneten Überblick vermitteln die Zusammenfassungen von W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959); 73, 161 (1961).

[2] R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).

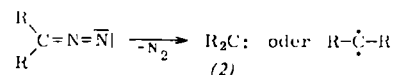
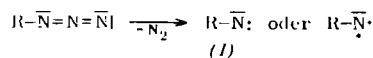
[3] R. Huisgen in: 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung von Forschung, Wissenschaft und Lehre, 1950–1960. Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 73.

[4] A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92, 1756 (1959).

## 2. Bildung, Eigenschaften und Nachweis von Imenen

### a) Imene aus Aziden [17]

Aus Aziden, einschließlich der Stickstoffwasserstoffsäure, kann thermisch, durch elektrische Entladung oder durch Licht in Analogie zu den Diazoverbindungen Stickstoff abgespalten werden. Aus Aziden entstehen dabei Imene (1), aus Diazoverbindungen Carbene (2).

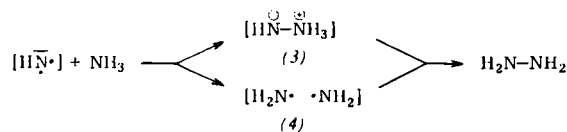


Daß die Imene echte Zwischenprodukte sind und die abgefangenen Folgeprodukte nicht über angeregte Zustände direkt aus den Aziden gebildet werden, steht heute außer Zweifel. Schon 1928 berichteten *Beckman* und *Dickinson* [18a], daß beim photochemischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak entstehen [18b]. Das freie NH wiesen *Franck* und *Reichardt* [19] 1936 erstmalig spektroskopisch (Absorption bei 3360 Å) bei der Hochtemperaturpyrolyse (2000 °C) von Ammoniak nach.

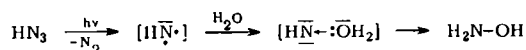
Am überzeugendsten sind die Befunde von *Keyser* [20], der bei 4,2 °K in Argon eingefrorene Stickstoffwasserstoffsäure photolysierte und das gebildete NH UV-spektroskopisch nachweisen konnte. Daneben trat ca. 200-mal schwächer die NH<sub>2</sub>-Bande auf. Das NH<sub>2</sub>-Radikal soll durch Reaktion von NH mit einer benachbarten Stickstoffwasserstoffsäure-Molekel entstanden sein.

Einige Jahre weiter zurück liegen die wichtigen Arbeiten von *Rice* [21], der thermisch (1000 °C bei 0,02 bis 2 Torr), photochemisch und durch stille elektrische Entladungen Stickstoffwasserstoffsäure zersetzte und mit flüssigem Stickstoff einen blauen Belag ausfrieren konnte. Die Natur dieses blauen Produktes ist trotz intensiver Bemühungen noch nicht geklärt [7]. Die tiefblaue Farbe der paramagnetischen Substanz verschwindet irreversibel beim Erwärmen auf -125 °C; dabei bildet sich ohne Gasentwicklung farbloses Ammoniumazid, in dem *Wannagat* und *Kohnen* [22] noch geringe Mengen Hydrazinium-azid nachweisen konnten. Die gleichen Autoren

zeigten, daß die Hydrazin-Ausbeute auf das fünf- bis zehnfache steigt, wenn man den gasförmigen Zersetzungsprodukten unmittelbar nach dem Austritt aus dem Zersetzungsraum Ammoniak zusetzt. Ob sich das Hydrazin über das N-Imin (3) (analog den N-Oxyden) mit anschließender Wasserstoff-Wanderung oder über Amino-Radikale (4) bildet, ist noch unbekannt. Für den



ersten Weg spricht der von *Gleu* [23] beobachtete photochemische Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure in saurer wäßriger Lösung in Hydroxylamin und Stickstoff.



Die Strukturaufklärung des blauen Produktes wird dadurch erschwert, daß alle Operationen unterhalb -125 °C ausgeführt werden müssen und kein geeignetes, bei -125 °C noch flüssiges Lösungsmittel gefunden werden konnte. Man vermutet in dem blauen Produkt ein Polymeres des NH mit unbekannter Molekülgröße.

*Wannagat* [24] nimmt ein Ozon-Analoges  $\text{HN}^{\oplus}=\text{NH}^{\ominus}$  an. Eine blaue Verbindung entsteht auch bei der Photolyse von festem Chloramin bei -190 °C [25].

Aus diesen Befunden und dem spektroskopischen Nachweis des NH<sub>2</sub>-Radikals [20] darf man schließen, daß das primär gebildete NH Reaktionen unter Ein- oder Zweielektronen-Übergang eingehen kann. Einen ähnlichen Dualismus findet man bei der Umsetzung von tertiären Aminen mit Diacylperoxyden [26]. Die Problematik der Bildung von Hydrazin aus Ammoniak und Chloramin wird im Kapitel 4 erörtert.

Einen wichtigen Beitrag zur Frage, ob Imene intermediär auftreten, haben *Lwowski* und Mitarbeiter [26a] durch Blitzlichtphotolysen gasförmigen Methyl- und Äthylazidoformiate geliefert. Sie konnten das hochreaktive und instabile Imen  $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{N} \cdot$  spektroskopisch nachweisen und zeigen, daß dieses mit geeigneten Partnern, wie gasförmigem Cyclohexen, sofort reagiert. Die Lebensdauer des Carbalkoxy-imens wird auf einige µsec. geschätzt.

Die Reaktionsfähigkeit des NH wird durch Verknüpfung mit organischen Resten herabgesetzt. Damit wird die systematische Untersuchung intramolekularer Reaktionen der Imene mit Nachbargruppen oder ihrer Umlagerung zu stabilen Gebilden möglich. Schon aus Methylazid entstehen bei der Photolyse oder Thermolyse Produkte, die Schlüsse auf den Reaktionsverlauf zulassen.

[23] *K. Gleu*, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 702 (1928).

[24] *U. Wannagat*, Angew. Chem. 71, 531 (1959).

[25] *J. Jander u. J. Fischer*, Angew. Chem. 71, 626 (1959).

[26] *L. Horner u. B. Anders*, Chem. Ber. 95, 2470 (1962).

[26a] *R. St. Berry, D. Cornell u. W. Lwowski*, J. Amer. chem. Soc. 85, 1199 (1963).

[17] Über Darstellung und Eigenschaften organischer Azide orientiert die Zusammenfassung von *J. H. Boyer* und *F. C. Canter*, Chem. Reviews 54, 35 (1954).

[18a] *A. O. Beckman* u. *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1870 (1928).

[18b] Die Quantenausbeute ist eine Funktion des Druckes der Stickstoffwasserstoffsäure und liegt zwischen 2 und 130 Torr bei 3,0 bis 0,5 [18c].

[18c] *A. O. Beckman* u. *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. 52, 124 (1930).

[19] *H. H. Franck* u. *H. Reichardt*, Naturwissenschaften 24, 171 (1936).

[20] *L. F. Keyser*, J. Amer. chem. Soc. 82, 5245 (1960); hier finden sich Hinweise auf vorausgegangene Arbeiten.

[21] *F. O. Rice* u. *M. Frearno*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5529 (1951); 75, 548 (1953); *F. O. Rice* u. *Ch. Grelecki*, ibid. 79, 1880 (1957).

[22] *U. Wannagat* u. *H. Kohnen*, Angew. Chem. 69, 783 (1957).

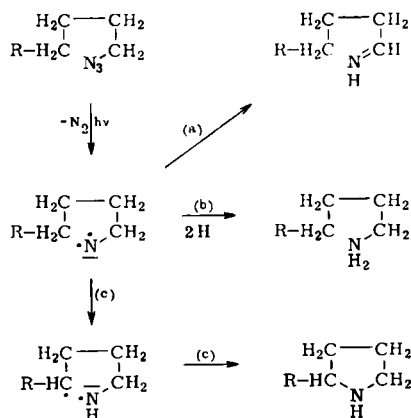
## b) Alkylimene aus Alkylaziden

Auf Grund der Beobachtung [27], daß Methylazid bei 200 bis 240 °C in Stickstoff, Hexamethylen-tetramin und Ammoniak zerfällt, hat *Milligan* [28] Methylazid oder Trideutero-methylazid bei 4,2 °K in festem Argon oder bei 50 °K in festem Kohlendioxyd belichtet und die Spaltstücke IR-spektroskopisch untersucht. Er fand zwar nicht das primär gebildete Methylimen, wohl aber Methylen-imin, das aus ersterem durch Wanderung von Wasserstoff hervorgeht. Das sehr kondensationsfreudige Methylen-imin bildet beim Auftauen Hexamethylen-tetramin und Ammoniak. Nach *de Darwent* [29] soll sich bei der Photolyse von Methylazid in der Gasphase das Primärprodukt  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{N}}$ : spektroskopisch nachweisen lassen.

*Milligan* [28] hat nach der gleichen Methode Chlorazid  $\text{ClN}_3$  untersucht. Seine spektroskopischen Beobachtungen gestatten die Annahme, daß sich primär Chlorimen  $\text{ClN}$  bildet. Für eine grün-blaue Phosphoreszenz nach Abschalten des UV-Lichtes beim Aufwärmen des bestrahlten Belages wird die Dimerisierung von Chlorimen zu Dichlordiazin  $\text{Cl}_2\text{N}_2$  oder dessen Zersetzung in Stickstoff und Chlor verantwortlich gemacht.

Bekanntlich [1] stabilisieren sich Carbene unter Einschiebung in CH- und andere Bindungen oder durch Addition an nucleophile Agentien. Beide Verhaltensweisen beobachtet man auch bei den Imenen. Auf Grund der im Vergleich zum Kohlenstoff höheren Elektronenaffinität des Stickstoffs sind jedoch bei den Imenen innermolekulare H-Verschiebungen (Imin-Bildung) sowie Wasserstoffentzug aus anderen C-H-Verbindungen (z. B. dem Lösungsmittel) begünstigt. Man unterscheidet folgende Stabilisierungsreaktionen:

- Isomerisierung zum Imin,
- Wasserstoffentzug aus benachbarten Molekeln und Bildung der primären Aminogruppe,
- intramolekularer Wasserstoffentzug unter Ringschluß.



Schema 1. Möglichkeiten zur Stabilisierung eines Alkylimens.

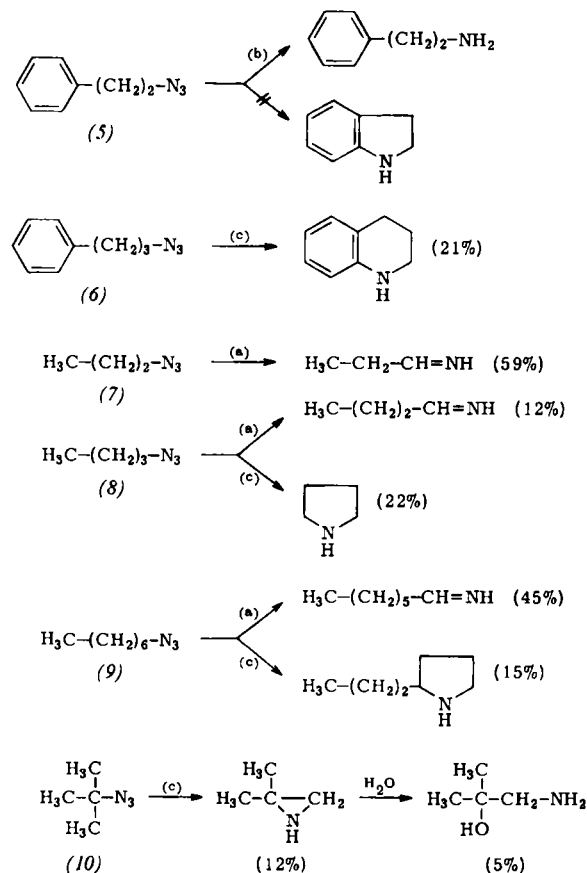
[27] J. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. 55, 3098 (1933).

[28] D. E. Milligan in: Preprints of Papers Read at the Fifth International Symposium on Free Radicals, July 6-7, 1961. Institute of Physical Chemistry, University of Uppsala, Sweden, Almquist u. Wiksell, Stockholm 1961.

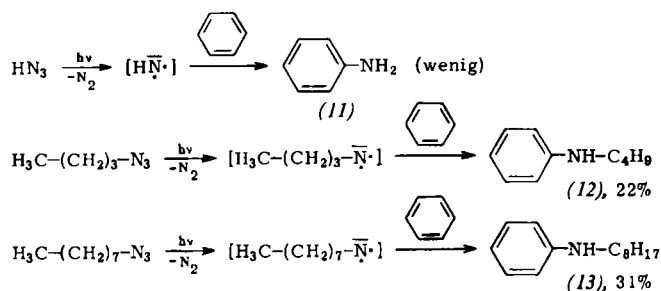
[29] Persönliche Mitteilung an D. E. Milligan.

Alle drei Stabilisierungsreaktionen haben *Barton* und *Morgan* [13] bei der Photolyse aliphatischer Azide gefunden (Schema 1).

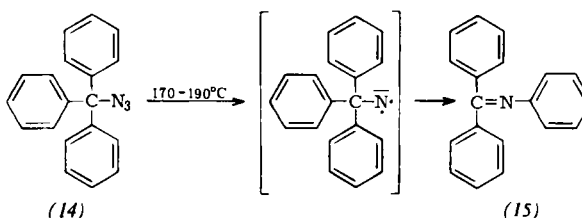
Diese drei Reaktionstypen bestimmen auch das Ergebnis der Photolyse der Alkylazide (5) bis (10).



Benzol wird von photochemisch erzeugten Alkylimenen angegriffen, wie die Bildung der Verbindungen (11) bis (13) zeigt.

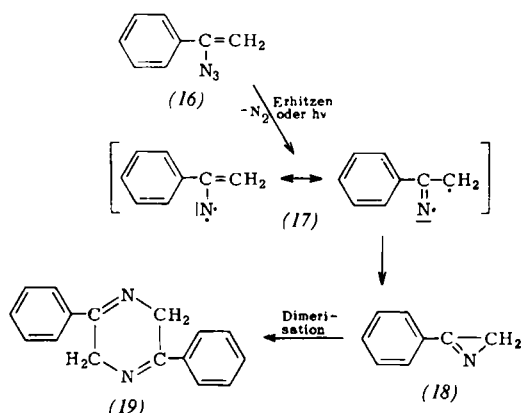


Nicht nur Wasserstoff, sondern auch Arylgruppen können aus der  $\alpha$ -Stellung an den Imen-Stickstoff wandern, wie die thermische Umwandlung von Triphenylmethylazid (14) in Benzophenonanil (15) [30] lehrt.



[30] W. H. Saunders, jr., u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 80, 3328 (1958).

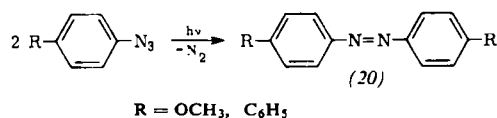
Steht die Azidogruppe an einer C=C-Doppelbindung wie im  $\alpha$ -Azidostyrol (16), so wandert in dem thermisch [31a, b] oder photolytisch [32] erzeugten Vinylimen (17) das  $\pi$ -Elektronenpaar zum Stickstoff, und es entsteht das 2-Phenylazirin (18), das zu einem Dihydropyrazin (19) dimerisiert.



### c) Arylimene aus Arylaziden

Das chemische Verhalten der thermisch oder photolytisch erzeugten Arylimene wird ebenfalls durch den Elektronenmangel am Stickstoff bestimmt. Zum intermolekularen (Reaktion z.B. mit dem Lösungsmittel) und intramolekularen Wasserstoffzug (gefolgt vom Ringschluß) und zu den Additionsreaktionen kommt hier eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung zur Dimerisierung unter Bildung von Azoarylen.

Schon 1924 hat Bertho [33] gezeigt, daß bei der thermischen Zersetzung von Phenylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen neben großen Mengen an Verharzungsprodukten etwas Azobenzol und Anilin entstehen. Auch die Photolyse von Phenylazid liefert nur Spuren von Azobenzol. Aus geeignet substituierten Arylaziden entstehen Azoverbindungen (20) jedoch in guten Ausbeuten [32].



Nach der Pyrolyse von p-Methoxyphenylazid konnten säulenchromatographisch außer der Azoverbindung (20) 2,7-Dimethoxyphenazin, p-Anisidin und zwei Verbindungen noch unbekannter Struktur nachgewiesen werden [34].

Bei der Belichtung äquimolarer Mengen p-Methoxyphenylazid und 4-Azidodiphenyl in Benzol entstehen die beiden symmetrischen und das gemischt substituierte Azoderivat mit ungefähr gleichen Ausbeuten [32]. Daß bei der Belichtung eines Gemisches von 9-Diazo-fluoren und 4-Azidodiphenyl

[31a] G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 83, 4483 (1961).

[31b] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).

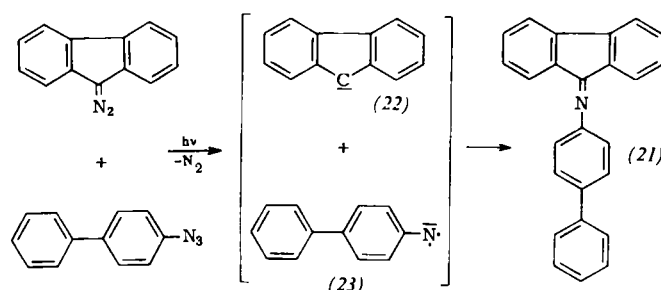
[32] L. Horner, A. Christmann u. A. Gross, Chem. Ber. 96, 399 (1963).

[33a] A. Bertho, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1138 (1924).

[33b] Vgl. auch die Zusammenfassung von A. Bertho, Prakt. Chem. [2] 120, 89 (1929).

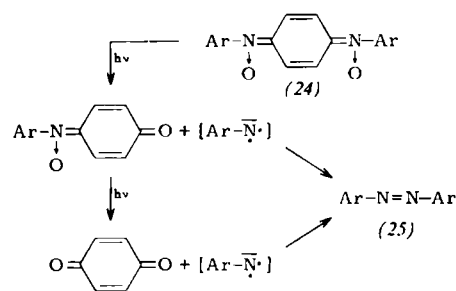
[34] R. Walker u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1962, 1632.

neben 4,4'-Diphenylazobenzol, Bifluorenyliden, geringen Mengen Fluorenazon und Difluorenyl auch 4-Fluorenyliden-aminodiphenyl (21) entsteht [32], ist insofern interessant, als diese Verbindung formal als Kombinationsprodukt von Biphenylencarben (22) und Diphenylimen (23) angesehen werden kann. Biphenylencarben (22) unterscheidet sich vom Diphenylcarben (das nach Wasserstoffaufnahme aus dem Lösungsmittel zum Tetraphenyläthan dimerisiert), indem es neben einer normalen Einschleibsreaktion (z.B. in Cyclohexan) in Analogie zu den Arylimenen zum Bifluorenyliden dimerisieren kann [35]. Im Biphenylencarben und im Diphenylimen wird vom Schlüsselatom mit Elektronensextett jeweils ein Elektronenpaar in besonderer Weise beansprucht: im Biphenylencarben durch die Beteiligung an der Mesomerie im Ringsystem, im Arylimen durch die im Vergleich zum Kohlenstoff höhere Elektronenaffinität des Stickstoffs. Die ähnliche Reaktionsfähigkeit beider Verbindungen ist wohl auch für ihren Zusammentritt zum Fluorenyliden-aminodiphenyl (21) verantwortlich. Die kinetische Analyse wird ergeben müssen, ob das Imen intakte Diazoverbindung oder das Carben intaktes Azid unter Stickstoffabspaltung anzugreifen vermag.



Die bisherigen Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß die Dimerisierung von intermediär gebildetem Arylimen zum Azo-Derivat in Lösungsmitteln, die zur Addition an Sextett-Systeme neigen, besonders günstig verläuft.

Andere Ausgangssubstanzen für die Erzeugung von Arylimenen sind Chinonaniloxide. Sie zerfallen im Licht in überraschend hoher Ausbeute in Chinone und



Arylimene, die zu Azoverbindungen zusammentreten [36].

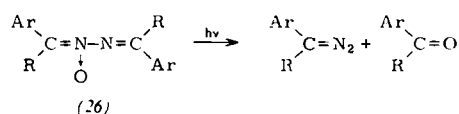
Die Arylimene verknüpfen sich nicht im Käfig zu Azoarylen, denn bei Bestrahlung mit gefiltertem Licht bilden sich in ebenfalls hoher Ausbeute Chinon-monoaniloxide und Azoaryle, und bei der Belichtung eines Gemisches verschiedener Chinonaniloxide entstehen gemischte Azoaryle. Azinmonoxyde (26) zerfallen in einer analogen Reaktion im Licht in Carbonyl- und Diazo-Verbindungen [37].

[35] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[36] C. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. 79, 5014 (1957).

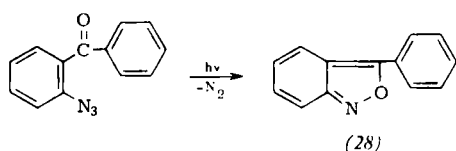
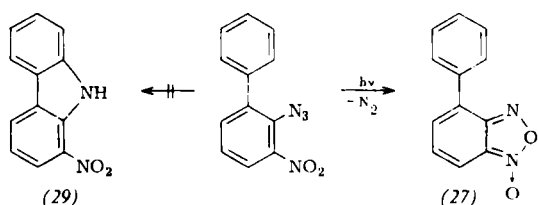
[37] L. Horner, W. Kirmse u. H. Fernekes, Chem. Ber. 94, 279 (1961).

Mit der Vorstellung der photochemischen Bildung von Arylimenen aus Arylaziden stimmt auch das Ergebnis der Photolyse von Phenylazid in Eisessig überein. Hier



entstehen neben großen Mengen harziger Produkte p-Aminophenoldiacetat und o-Acetaminophenol. Addition des Imens an das Lösungsmittel, Umlagerung und Acylwanderung sind die bestimmenden Reaktionen [32].

Befindet sich in geeigneter Position zum Imin-Stickstoff eine additionsfähige Gruppe, z.B. NO<sub>2</sub> oder CO, so kommt es zum Ringschluß. Aus 2-Azido-3-nitrodiphenyl entsteht 4-Phenyl-benzofuroxan (27) [38]. 2-Azido-benzophenon liefert 3-Phenyl-benzisoxazol (28) [39].



Die Nitro- und Carbonylgruppe sind demnach wirksamere Additionspartner als der benachbarte Phenylring, bei dessen Beteiligung Carbazolderivate (29) entstehen müßten. Diese treten erst dann als Hauptprodukte auf, wenn andere konkurrierende Gruppen fehlen [38]. Die Carbazol-Bildung bleibt auch dann noch Hauptreaktion, wenn in 2-Stellung zur Azidogruppe ein Trimethylphenyl-Rest steht (30) [10, 12]. Daneben laufen Dehydrierungs- und Einschleibsreaktionen ab (Schema 2). Eigene Versuche haben gezeigt, daß aus o,o'-Diazido-diphenyl weder Phenazon noch Carbazol gebildet wird. Analoge Ringschlüsse wurden bei der Thermolyse (140 bis 180 °C) des o-Azido-diphenylsulfids und -sulfons beobachtet. Es entstehen Phenothiazin (32 %) und Phenothiazin-dioxyd (16 %) [39]. Auch bei der Thermolyse des diazotierten o-Amino-benzophenoxims, die zu Phenylantranil führt, sollen o-Azido-benzophenon und das entsprechende Imen eine Rolle spielen [39a].

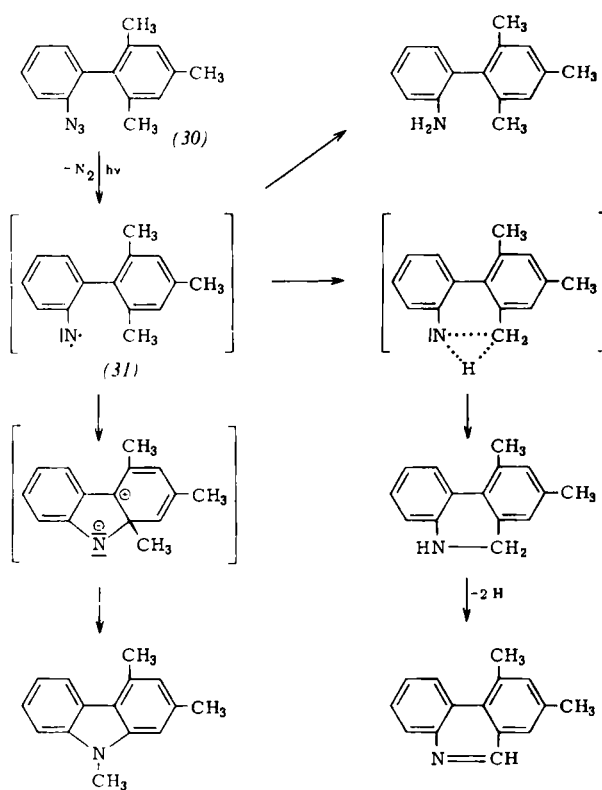
Zersetzt man Phenylazid in heißem Anilin, das in großem Überschuß angeboten wird, so entsteht ein Derivat des 7H-Azepins (33) [40a–c]. Bei der Photolyse von p-

[38] P. A. Smith u. B. B. Brown, J. Amer. chem. Soc. 73, 2435 (1951); vgl. auch die Zusammenfassung von J. H. Boyer u. F. C. Canter [17].

[39] P. A. S. Smith, B. B. Brown, R. K. Putney u. R. F. Reinisch, J. Amer. chem. Soc. 75, 6335 (1953).

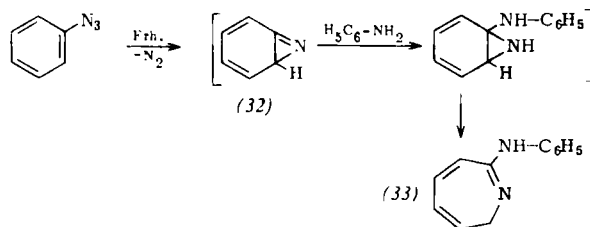
[39a] J. Meisenheimer, O. Senn u. P. Zimmermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1736 (1927).

[40a] R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Chem. Ber. 91, 1 (1958).



Schema 2. Stabilisierungsreaktionen des 2,4,6-Trimethyl-diphenyl-2-azids (30).

Anisylazid in Anilin entsteht dagegen Azoanisol [32]. Das Auftreten des Azirin-Gebildes (32) als Valenzisomeres des Imens ist durch die Befunde von Smolinsky [31, 32] wahrscheinlicher geworden.



Kinetische Messungen [11, 40c–42] ergaben, daß Arylazide bei der Thermolyse nach einer Reaktion erster Ordnung zerfallen und daß die Abspaltung von Stickstoff geschwindigkeitsbestimmend ist.

Smith und Hall [11] haben den Substituenteneinfluß studiert und die Aktivierungsenthalpien und -entropien bestimmt. Die Werte für p-Methoxyphenylazid und Cyclohexylazid sind ca. 38 bzw. 47 kcal/Mol und ca. 19 bzw. 32 cal/grad·Mol [34]. Die Geschwindigkeitskonstanten der Stickstoffentwicklung hängen nur wenig von der Art des Lösungsmittels und des Substituenten ab und gehorchen nicht der Hammett-Gleichung. Die Kinetik stimmt mit der Annahme eines primären Zerfalls in Arylimene gut überein.

Auch Walker und Waters [34] haben die thermische Zersetzung von Phenyl-, p-Methoxyphenyl- und Cyclohexylazid in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und konnten die früheren Ergebnisse bestätigen. Bei der thermischen Zersetzung

[40b] R. Huisgen u. M. Appl, Chem. Ber. 91, 12 (1958).

[40c] M. Appl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 92, 2961, 2966 (1959).

[41] K. E. Russell, J. Amer. chem. Soc. 77, 3487 (1955).

[42] T. F. Fagley, J. R. Sutter u. R. L. Oglukian, J. Amer. chem. Soc. 78, 5567 (1956).

zung in Cumol fanden sie als Ergebnis des Wasserstoffentzugs durch das p-Methoxyphenylimen viel Dicumyl. Die Bildung der Azoaryle formulierten sie über ArNH-Radikale, die sich zu Hydrazoarylen vereinigen, welche schließlich durch andere Arylimene zu Azoarylen unter Neubildung von ArNH-Radikalen dehydriert werden.

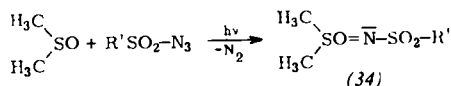
In Kohlenwasserstoffen mit additionsfähigen Doppelbindungen wie Styrol oder Inden bilden sich bevorzugt Triazole oder Aziridine. Die Aktivierungsenergie für die Triazol-Bildung mit anschließender Abspaltung von Stickstoff liegt um 15 bis 20 kcal/Mol niedriger als die der Imen-Bildung.

#### d) Photo- und Thermolyse von Säureaziden zu Acyl- und Sulfonylimenen

Schon Curtius [33 b] unterschied zwei Typen von Säureaziden: Thermisch umlagerungsfähige Azide und starre Azide, die sich nicht umlagern. Zur ersten Gruppe gehören die meisten Carbonsäureazide, die sich auch im Licht umlagern [43]. Starre Azide sind, außer den Alkyl und Arylaziden, die Carbaminsäureazide, die Azidoameisensäureester und die Sulfonsäureazide.

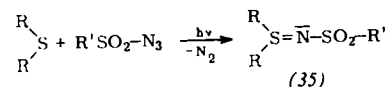
Wenn die Stickstoffabspaltung der Azide eine monomolekulare Reaktion ist, sollte die Photo- und Thermolyse der Sulfonsäureazide [6], gemessen durch den entwickelten Stickstoff, weitgehend unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein. Für die Photolyse gilt das nicht (der Lichteintritt in den Photolyseraum wird häufig durch Abscheidung unlöslicher Belichtungsprodukte behindert). Hingegen findet man die erwartete Unabhängigkeit von der Art des Lösungsmittels bei der thermischen Zersetzung. Unabhängig vom Rest, der mit der Sulfonylgruppe verknüpft ist, beginnt die Zersetzung aller bisher untersuchten Sulfonsäureazide zwischen 120 und 140 °C; das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit liegt zwischen 150 und 180 °C [6]; daraus darf man schließen, daß der Primärakt bei der Photo- und Thermolyse der Sulfonsäureazide die Abspaltung von elementarem Stickstoff unter Bildung freier Sulfonylimene ist, die in verschiedener Weise, z. B. mit dem Lösungsmittel, reagieren können.

Ein wirksamer Reaktionspartner für photolytisch und thermisch erzeugte Sulfonylimene ist das Dimethylsulfoxyd. In Ausbeuten von 20 bis 30 % entstehen N-Sulfonyl-sulfoximine (34) [6, 44].

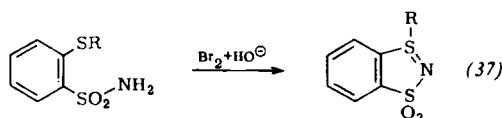
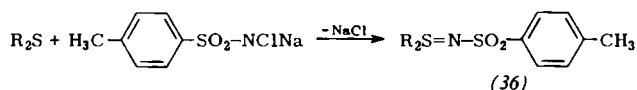


Thioäther, z. B. Dimethylsulfid, können die Sulfonylimen-Fragmente unter Bildung von N-Sulfonyl-sulfinen (35) [45] abfangen [6]. Die Ausbeuten liegen bei den

bisher untersuchten Reaktionen um 50 %, sind also höher als bei der Bildung der N-Sulfonyl-sulfoximine. Ob an der Bildung von N-Sulfonyl-sulfinen [z. B. (35)] aus Chloramin-T (p-Toluolsulfonsäureamid-chlorid) und Thioäthern [45] Imene beteiligt sind, ist ungewiß

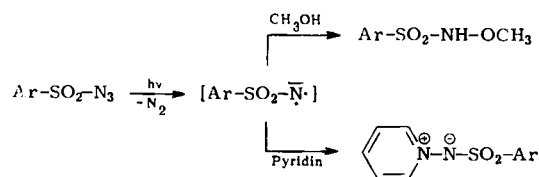


und bedarf noch der genauen kinetischen Analyse; die Alternative wäre eine S<sub>N</sub>2-Reaktion. Cyclische Sulfinen (37) sind analog zugänglich [46].



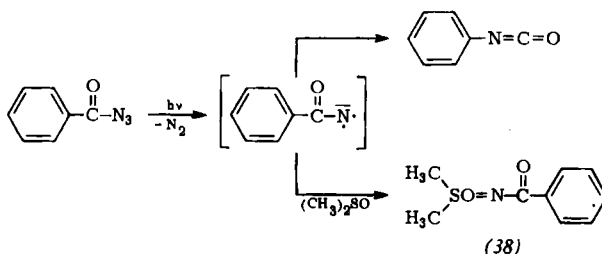
Die nucleophil ungleich aktiveren tertiären Phosphine reagieren mit Säureaziden bereits im Dunkeln und in der Kälte [47].

Wie etwa das Ergebnis der Belichtung von p-Toluolsulfonylazid in Methanol [6] und Pyridin [48] zeigt, können sich Alkohole und Amine nucleophil mit Imenen umsetzen (Schema 3).



Schema 3. Reaktion von Sulfonylimenen mit Alkoholen und Aminen.

Entgegen allen Erwartungen entsteht bei der Photolyse von Benzazid in Dimethylsulfoxyd neben etwas Phenylisocyanat das Sulfoximin (38) als Hauptprodukt, dessen Struktur durch eine Synthese sichergestellt werden



konnte [6]. Damit ist es erstmalig gelungen, Benzoylimen als primäres Spaltstück des Curtiusschen Abbaus vor der Umlagerung zum Isocyanat abzufangen.

[46] A. Wagner, Angew. Chem. 71, 386 (1959).

[47] Vgl. die Zusammenfassung von L. Horner u. H. Hoffmann, Angew. Chem. 68, 473 (1956).

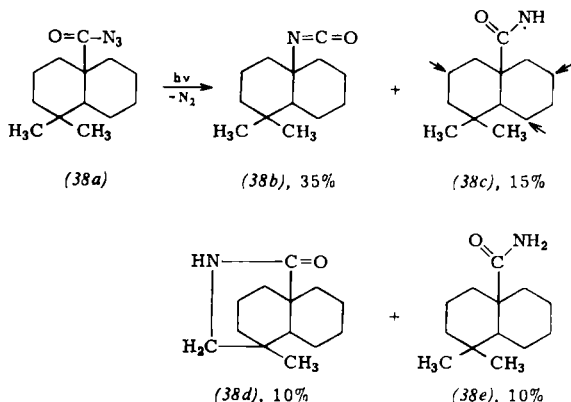
[48] G. L. Buchanan u. R. M. Levine, J. chem. Soc. (London) 1950, 2248.

[43] L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951).

[44] Zur Darstellung von Vertretern dieser Verbindungsklasse siehe [a] H. R. Bentley u. J. K. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1950, 2081; [b] H. R. Bentley, E. E. Mc. Dermatt u. J. K. Whitehead, Nature (London) 165, 735 (1950); [c] F. Misani, F. W. Fair u. L. Reiner, J. Amer. chem. Soc. 73, 459 (1951).

[45] Zur Darstellung der Sulfinen siehe F. G. Mann u. W. J. Pope, J. chem. Soc. (London) 121, 1052 (1922); D. S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

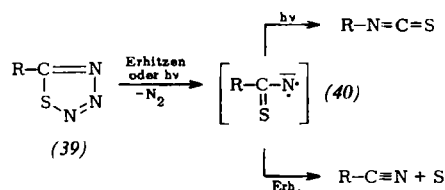
Steht die Carbonylazido-Gruppe an einem tertiären Kohlenstoff (38a) und befinden sich in ihrer Umgebung räumlich leicht zugängliche CH-Bindungen, so entstehen bei der Photolyse, neben dem erwarteten Isocyanat (38b), in etwa gleicher Menge ein Gemisch von  $\gamma$ - (38c)



In Formel (38c) kennzeichnen die Pfeile die für den Ringschluß mit der  $-NH$ -Gruppe möglichen Stellen.

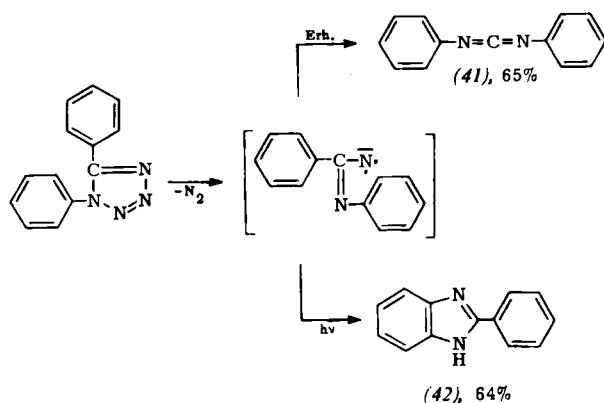
und  $\delta$ -Laktamen (38d) als Ergebnis einer CH-Einschiebung, sowie das entsprechende Säureamid (38e) [48a].

Thiocarbonylimene (40) entstehen wahrscheinlich bei der Thermo- und Photolyse von Thiotriazolen (39) durch Abspaltung von Stickstoff [49]. Nur im Licht lagert sich das Thiocarbonylimen (40), in Analogie zum



Curtiuschen Abbau, in mäßiger Ausbeute in Phenylsenföhl um. Bei der thermischen Zersetzung zerfällt es in Nitril und Schwefel.

Die nach Abspaltung von Stickstoff aus Tetrazolen verbleibenden =N-R-Analogen der Carbonylimene



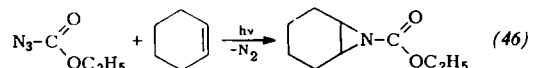
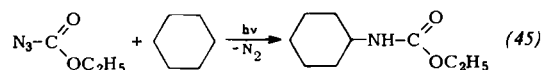
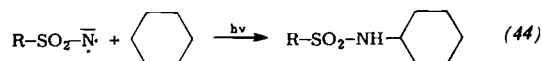
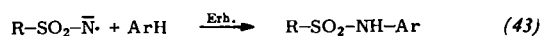
verhalten sich sehr unterschiedlich [1]. 1,5-Diphenyltetrazol lagert sich thermisch in Diphenylcarbodiimid (41) um; bei Belichtung entsteht ohne Umlagerung durch

[48a] W. L. Meyer u. A. S. Levinson, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 15.

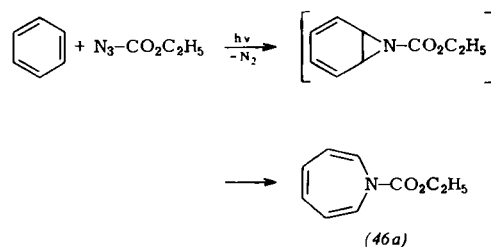
[49] W. Kirmse, Chem. Ber. 93, 2353 (1960).

eine Einschiebungsreaktion 2-Phenyl-benzimidazol (42). Einschiebungsreaktionen spielen sich auch dann ab, wenn man Sulfonylazide in aromatischen Kohlenwasserstoffen thermisch zersetzt (43) [50]. Dies lehrt besonders eindrucksvoll die Zersetzung von Benzolsulfonylazid in Chlorbenzol in Gegenwart von Anthracen. Es entstehen hierbei 55 % 1-Benzolsulfonamido-anthracen, 15 % des 9-Isomeren und 5 bis 15 % des 2-Isomeren. Geringe Mengen Benzolsulfon-o-(oder p-)chloranilid sollen über eine Aziridin-Zwischenstufe, analog (46), gebildet worden sein [50a]. Tert. Butylhydroperoxyd, einer siedenden Lösung von Benzolsulfonylazid in Chlorbenzol zugesetzt, vermindert die Gesamtausbeute an o-, m- und p-Chloranilid der Benzolsulfonsäure [50b].

Bei der Photolyse der Sulfonylazide in Cyclohexan entstehen die entsprechenden Cyclohexyl-sulfonsäureamide (44). Analog und ohne Umlagerung bildet Azidoäthylformiat im UV-Licht (254 m $\mu$ ) in Cyclohexan nach Abspaltung von Stickstoff N-Cyclohexyl-carbaminsäureäthylester (45) [51], und mit Cyclohexen entsteht 2,3-Tetramethylenaziridin-1-carbonsäure-äthylester (46) [51] neben 3-Cyclohexenylurethan [51a].



Analog entsteht bei der Photolyse von Äthyl-azidoformiat in Benzol N-Carbäthoxyazepin als beständiges gelbes Öl (46a) [51b].



Der bei der Photolyse von Alkyl-azidoformiat entstehende Imen-carbonsäurealkylester ist ein starres Imen, das sich bevorzugt an Doppelbindungen addiert oder in CH-Bindungen einschiebt. Die Frage, ob der Imen-carbonsäurealkylester im ersten Reaktionsschritt entsteht, oder ob sich die angeregte Azidmolekel mit Doppel- oder CH-Bindungen umsetzt und erst dann N<sub>2</sub> ab-

[50] Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 125, 303 (1940).

[50a] J. F. Tilney-Basset, J. chem. Soc. (London) 1962, 2517.

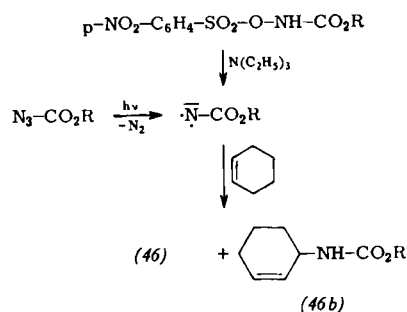
[50b] J. E. Leffler u. Y. Tsuno, J. org. Chemistry 28, 190 (1963).

[51] W. Lwowski u. Th. W. Mattingly, Tetrahedron Letters 1962, 277.

[51a] W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly, J. Amer. chem. Soc. 85, 1200 (1963).

[51b] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963).

spaltet, kann präparativ entschieden werden [51a]. Der Imen-carbonsäurealkylester, erzeugt entweder durch Photolyse von Alkyl-azidoformiat oder durch Einwirkung von Triäthylamin auf N-p-Nitrobenzol-sulfonyurethan, liefert mit Cyclohexen 7-Carbalkoxy-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (46) und 3-Cyclohexenylurethan (46b) im annähernd gleichen Verhältnis (6:1 bzw. 4,5:1).



Das letztgenannte Imene erzeugende System bildet mit Benzol N-Carbäthoxyazepin (46a) in 50-proz. Ausbeute.

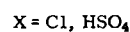
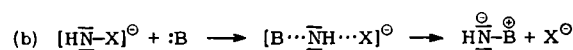
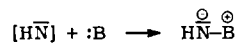
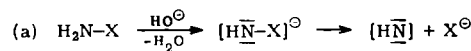
### 3. Zur elektronischen Struktur der Imene

Es wurden bei 77 °K Phenyl-, o-Trifluormethylphenyl-, Benzolsulfonyl-, p-Toluolsulfonyl-, Cyclohexyl- und Styrylazid sowie Azidoameisensäureäthyl- und -phenylester mit UV-Licht bestrahlt. Messungen der Elektronenspinresonanz zeigten, daß aus den vier ersten Verbindungen Imene mit einem Triplettzustand entstehen [52]. Bei der angegebenen Temperatur blieben die Signale über 18 Std. mit voller Intensität erhalten, verschwanden jedoch beim Erwärmen. Diese Messungen beweisen, daß die von den ersten vier Aziden abgeleiteten Imene Diradikale sind. Die den vier zuletzt genannten Aziden zugehörigen Imene reagieren offenbar so rasch weiter, daß ihre stationäre Konzentration unter der Nachweisgrenze liegt. Der erste Hinweis auf den Diradikalcharakter der Imene war die Tatsache, daß Benzolsulfonylazid bei 100 bis 120 °C die Polymerisation von Acrylnitril auslöst und daß diese Auslösung durch p-Chinon inhibiert wird [8, 53].

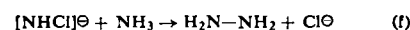
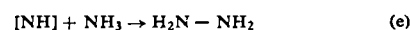
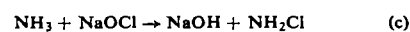
### 4. Diskussion der Imen-Bildung aus Chloraminen

Ob Verbindungen mit der Gruppierung -NHX in Gegenwart von Basen (analog zur Bildung von Carbenen aus Halogenkohlenwasserstoffen durch starke Basen [1]) über Imene [Gleichung (a)] oder im Sinne einer S<sub>N</sub>-Reaktion [Gleichung (b)] reagieren, ist auch heute noch eine offene Frage. Ein Reaktionsverlauf nach Gleichung (b) ist jedoch wahrscheinlicher. Auch der Verlauf der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure z. B. mit Schwefelsäure zu Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Stick-

stoff [54] ist ungeklärt. Diese Reaktion hat Bedeutung für das Verständnis des Abbaus von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure (Methode von K. F. Schmidt) [55]. Auch für diesen Abbau wurden NH oder

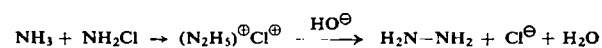


NH<sub>2</sub><sup>+</sup> als mögliche Primärprodukte formuliert, ebenso wie für die Raschigsche Hydrazin-Synthese. Das aus Ammoniak und Natriumhypochlorit entstehende Chloramin soll nach *Raschig* mit Alkali primär das Imen NH bilden, das dann mit Ammoniak zum Hydrazin zusammentritt, Gleichungen (c) bis (e) [56].



Dieser Auffassung haben sich in neuerer Zeit *Audrieth* [57] sowie unter Berücksichtigung von Gleichung (f) *Jander* [58] und *Wannagat* [24] angeschlossen. Als Argument wird die Erhöhung der Ausbeute an Hydrazin mit steigender Basenkonzentration [57] oder nach Zugabe von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak [58] angesehen.

Dagegen soll nach kinetischen Untersuchungen von *Bodenstein* [59] das Chlor im Chloramin durch Ammoniak in einem einzigen und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nucleophil substituiert werden:



Der gleichen Auffassung sind *Cahn* und *Powell* [60]. *Sisler* [61] hat in einer kinetischen Studie gezeigt, daß die Bildung von Hydrazin in flüssigem Ammoniak eine Sub-

[52] G. Smolinsky, E. Wasserman u. W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 84, 3220 (1962).

[53] O. C. Dermer u. M. T. Edmison, J. Amer. chem. Soc. 84, 3220 (1962).

[54] H. E. M. Specht, A. W. Browne u. K. E. Sherk, J. Amer. chem. Soc. 61, 1083 (1939).

[55] Vgl. hierzu H. Wolff in: Organic Reactions. Wiley, New York 1949, Bd. III, S. 307.

[56] F. Raschig in: Schwefel- und Stickstoffstudien. Verlag Chemie, Berlin 1924, S. 68.

[57] L. F. Audrieth, E. Colton u. M. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 1428 (1954); L. F. Audrieth, U. Scheibler u. H. Zimmer, ibid. 78, 1852 (1956).

[58] J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 (1955).

[59] M. Bodenstein, Z. physik. Chem., Abt. A 139, 397 (1928).

[60] J. W. Cahn u. R. E. Powell, J. Amer. chem. Soc. 76, 2565 (1954).

[61] V. F. N. Collier, jr., H. H. Sisler, J. G. Calvert u. F. R. Hurley, J. Amer. chem. Soc. 81, 6177 (1959); frühere Arbeiten zu diesem Thema siehe [61a-c].

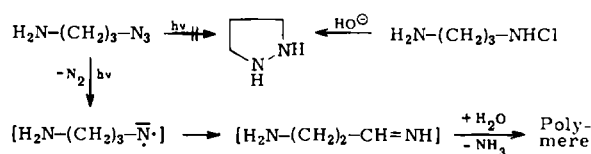
[61a] H. H. Sisler, C. E. Boatman, F. T. Neth, R. Smith, R. W. Shellman u. A. D. Kelmers, J. Amer. chem. Soc. 76, 3912 (1954).

[61b] R. S. Drago u. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 77, 3191 (1955).



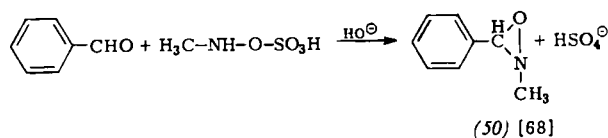
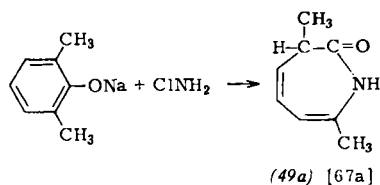
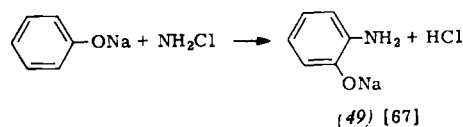
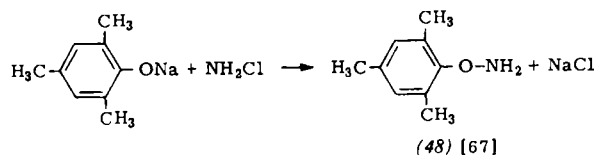
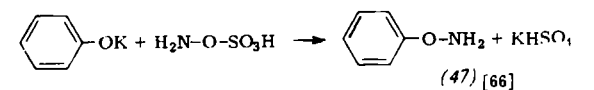
stitutionsreaktion ist. Nach *Yagil* und *Anbar* [62], die unter starker Variation der Basenkonzentration und unter Einbeziehung methylsubstituierter Amine und Chloramine die Umsetzung studiert haben, ist die Reaktion bezogen auf das Amin 1. Ordnung. Auch das spricht für einen nucleophilen Angriff desamins auf das Chloramin oder das Chloramid-Anion. Die Bildung von Hydraziniumchloriden [61c] aus tertiären Aminen und Chloramin und von N-Amino-pyridiniumsalzen [63] aus Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Pyridin ist vom präparativen Standpunkt interessant, für das Verständnis der Raschigschen Hydrazinsynthese aber bedeutungslos.

Eine einfache Möglichkeit zur Prüfung der Alternativen der Hydrazin-Bildung bietet der Vergleich zweier Verbindungen, in denen sich Azid- und Chloramin-Gruppe in gleichwertigen Stellungen befinden. Wenn beide Verbindungen über das Imen als Zwischenstufe reagieren, so wäre, gleiches Reaktionsmedium vorausgesetzt, das gleiche Ergebnis zu erwarten. Entstehen verschiedene Produkte, so darf der Schluß gezogen werden, daß die



Schema 4. Photolytische Zersetzung des 1-Azido-3-aminopropans und Polymerisation des Zersetzungsproduktes.

Reaktionswege verschieden sind. *Lüttringhaus* und Mitarbeiter [4] erhielten bei der Umsetzung von 1,3-Diaminopropan mit Natriumhypochlorit in 30-proz. Ausbeute Pyrazolidin, während *Horner* und Mitarbeiter [32]



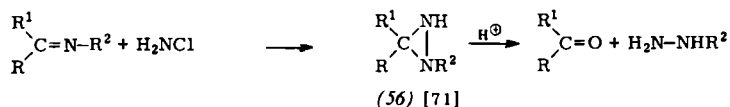
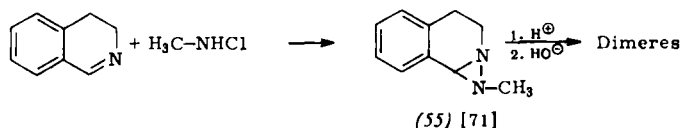
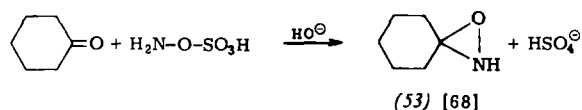
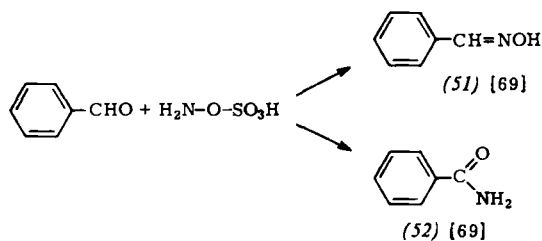
[61c] G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 (1956).

[62] G. Yagil u. M. Anbar, J. Amer. chem. Soc. 84, 1797 (1962).

[63] R. Gösl u. A. Meuwesen, Chem. Ber. 92, 2521 (1959).

bei der Photolyse des 1-Azido-3-aminopropans kein Pyrazolidin gewinnen konnten [64]. Bei der Photolyse entsteht in benzolischer Lösung unter Abspaltung von Ammoniak ein Polymeres, das Sauerstoff enthält und vielleicht nach Schema 4 entstanden ist [32].

Wie Amine reagieren tertiäre Phosphine und Thioäther mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu Phosphiniminen bzw. Sulfimininen [65]. Auch bei diesen Umsetzungen dürfte es sich um eine nucleophile Substitution des Sulfonsäurerestes der Hydroxylamin-O-sulfonsäure handeln, bei der Imene nicht im Spiele sind.



Auch andere Umsetzungen mit Chloramin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure dürften das Ergebnis nucleophiler Substitutionen sein, wofür die Beispiele (47) bis (56) angegeben seien.

Über die Verbindung (50) als Zwischenprodukt verläuft möglicherweise auch die Bildung von (52).

[64] Von A. Lüttringhaus bestätigt; persönliche Mitteilung.

[65] R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 (1958); R. Appel u. A. Hauss, Angew. Chem. 71, 626 (1959); Chem. Ber. 93, 405 (1960); R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 71, 701 (1959); R. Appel, ibid. 71, 374 (1959).

[66] C. L. Bumgardner u. R. L. Lilly, Chem. and Ind. 1962, 559.

[67] W. Theilacker, Angew. Chem. 72, 498 (1960).

[67a] W. Theilacker, K. Ebke, L. Seidl u. S. Schwerin, Angew. Chem. 75, 208 (1963).

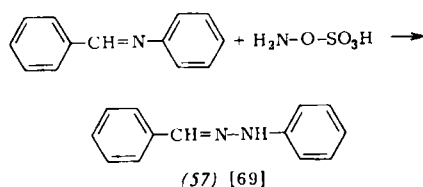
[68] E. Schmitz, R. Ohme u. D. Murawski, Angew. Chem. 73, 708 (1961).

[69] A. Christmann, Dissertation, Universität Mainz, 1961.

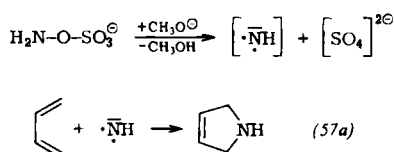
[70] H. J. Abendroth u. G. Henrich, Angew. Chem. 71, 283 (1959); DAS 1082889 (9. Juni 1960/17. März 1958); S. R. Paulsen u. G. Huck, Chem. Ber. 94, 968 (1961); Belg. Pat. 588352.

[71] E. Schmitz, Angew. Chem. 71, 127 (1959); 72, 579 (1960); 73, 23 (1961); E. Schmitz u. D. Habisch, Chem. Ber. 95, 680 (1962); E. Schmitz, ibid. 95, 688 (1962); E. Schmitz, R. Ohme u. R.-D. Schmidt, ibid. 95, 2714 (1962).

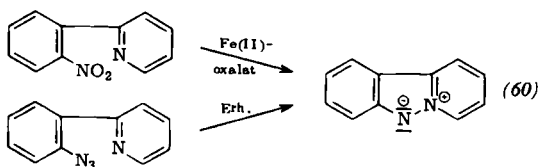
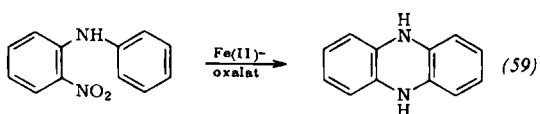
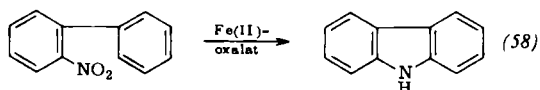
Aromatische Schiff'sche Basen reagieren mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Diaziridins zu Hydrazone (57).



Interessant, wenn auch im Mechanismus noch nicht geklärt und präparativ wenig versprechend, ist die Bildung von Pyrrolin (57a) aus Butadien mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in Methanol in Anwesenheit von Natriumäthylat, die als 1.4-Addition des Imens gedeutet wird [71a].



Die Entscheidung, ob N-Halogenverbindungen (R-NHX) über Imene oder im Sinne einer nucleophilen Substitution reagieren, muß weiteren präparativen und kinetischen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Gleiches gilt für die Überführung von o-Nitrodiphenyl [72]

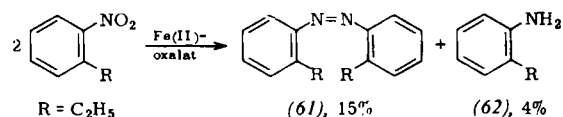


[71a] R. Appel u. O. Büchner, Angew. Chem. 74, 430 (1962).

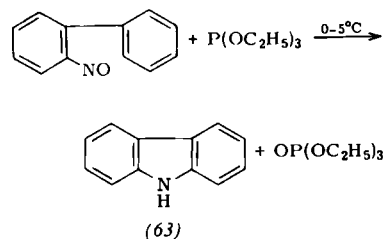
[72] H. D. Waterman u. D. L. Vivian, J. org. Chemistry 14, 289 (1949).

oder o-Nitrodiphenylamin [73] in Carbazol (58) bzw. 9.10-Dihydrophenazin (59) durch Fe(II)-oxalat bei ca. 300 °C und für die Umwandlung von 2-(2'-Nitrophenyl)-pyridin in das Ammoniummazenat (60), das sich auch bei der thermischen Zersetzung, jedoch nicht bei der UV-Bestrahlung, von 2-(2'-Azidophenyl)-pyridin bildet [74].

Sowohl die zu (58) bis (60) führenden Reaktionen als auch die Überführung von 2-Äthylnitrobenzol in cis-2,2'-Diäthylazobenzol (61) und o-Äthylanilin (62) laufen an der Oberfläche des Fe(II)-oxalats ab. An Oberflächen erzeugte Imene und Carbene unterscheiden sich



jedoch von den freien Formen durch ihren geringeren Energieinhalt und eine durch die Grenzfläche aufgeprägte Stereogeometrie. Chemisorbierte Fragmente der oben genannten Art sollten daher auch in der Bezeichnung von ihren freien Formen unterschieden werden. Der gleiche Vorbehalt muß für die Annahme geltend gemacht werden, daß die Sauerstoff-Abspaltung, z. B. aus o-Nitrosodiphenyl, durch Triäthylphosphit zu Carbazol (63) über Imene verläuft [75].



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderungen unserer photochemischen Untersuchungen.

Eingegangen am 12. Dezember 1962 [A 307]

[73] D. L. Vivian, D. Y. Greenberg u. J. L. Hartwell, J. org. Chemistry 16, 1 (1951).

[74] R. A. Abramovitch, Y. Ahmad u. D. Newman, Tetrahedron Letters 1961, 752.

[75] P. J. Bunyan u. J. I. Cadogan, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 78; J. I. G. Cadogan u. M. Cameron-Wood, ibid. 1962, 361; P. J. Bunyan u. J. I. G. Cadogan, J. chem. Soc. (London) 1963, 42.