

the case of 1,3-diaryl-1*H*-diazirines which are intermediates in the photolysis of 3,4-diarylsydnonones [10].

Photolysis of **4** yielded 4-phenyl-3-phenylimino-1-azabicyclo[2,1,0]pentane [10], whereas 2,4,5-triphenyl-imidazole (**20**) was formed when **10** was irradiated under the same conditions [1]. **20** was also detected in the pyrolysis products of **10** [12] (cf. [13]).

We gratefully acknowledge the support of this work by the *Schweizerische Nationalfonds*.

BIBLIOGRAPHY

- [1] *H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. 54*, 2313 (1971).
- [2] *H. Giezendanner*, Thesis, University of Zurich, 1971; *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Bull. Soc. chim. France 1971*, in press.
- [3] *R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm & H. Wangenhofer*, *Angew. Chem. 74*, 31 (1962).
- [4] *G. Smolinsky*, *J. org. Chem. 27*, 3557 (1962); *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 2077 (1967); *A. Hassner & F. W. Fowler, ibid. 90*, 2869 (1968).
- [5] *F. T. Winkler*, Thesis, University of Zurich, 1970.
- [6] *J. W. Cornforth* 'The Chemistry of Penicillin', *H. T. Clarke, J. R. Johnson & R. Robinson*, p. 778, Ed. Princeton Univ. Press, Princeton N.J. 1949; *H. Gotthardt, R. Huisgen & H. O. Bayer*, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 4343 (1970).
- [7] *C. H. Krauch, J. Kuhls & H.-J. Piek*, *Tetrahedron Letters 1966*, 4043.
- [8] *H. O. Bayer, H. Gotthardt & R. Huisgen*, *Chem. Ber. 103*, 2356 (1970).
- [9] *A. Padwa & J. Smolanoff*, *J. Amer. chem. Soc. 93*, 548 (1971).
- [10] *M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. 54*, 1275 (1971).
- [11] *F. P. Woerner, H. Reimlinger & D. R. Arnold*, *Angew. Chem. 80*, 119 (1968).
- [12] *J. H. Bowie & B. Nussey*, *Chem. Commun. 1970*, 1565.
- [13] *C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran & M. V. George*, *Tetrahedron Letters 1971*, 633.

80. Zur Photodimerisierung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

von **N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(13. IX. 71)

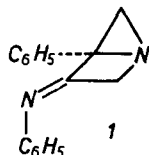
Summary. Irradiation of 3-phenyl-2*H*-azirine (**2**) in benzene solution with a high-pressure mercury lamp yields 4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ene (**4**) and not 3-phenylimino-4-phenyl-1-azabicyclo[2,1,0]pentane (**1**), as had been reported previously by others [2]. 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**3**) yields on irradiation a 2:1 mixture of 2-*exo*,6-*exo*- and 2-*endo*,6-*exo*-dimethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ene (2-*exo*,6-*exo*- and 2-*endo*,6-*exo*-**5**). Irradiation of 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**8**) leads to the formation of 2,4,5-triphenyl-imidazole (**9**) and tetraphenylpyrazine (**10**). The suggested reaction path for the generation of **9** and **10** is shown in Scheme 2.

Kürzlich wurde mitgeteilt [2], dass bei der Bestrahlung von α -Azidostyrol in benzolischer Lösung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe neben 3-Phenyl-2*H*-azirin (**2**) (vgl. auch [3]) in 10% Ausbeute ein weiteres, kristallines Photoprodukt (Smp. 137–140°) isoliert werden konnte, dem auf Grund seiner spektralen Daten (NMR.-,

¹⁾ 18. Mitteilung über Photoreaktionen; 17. Mitteilung: siehe [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

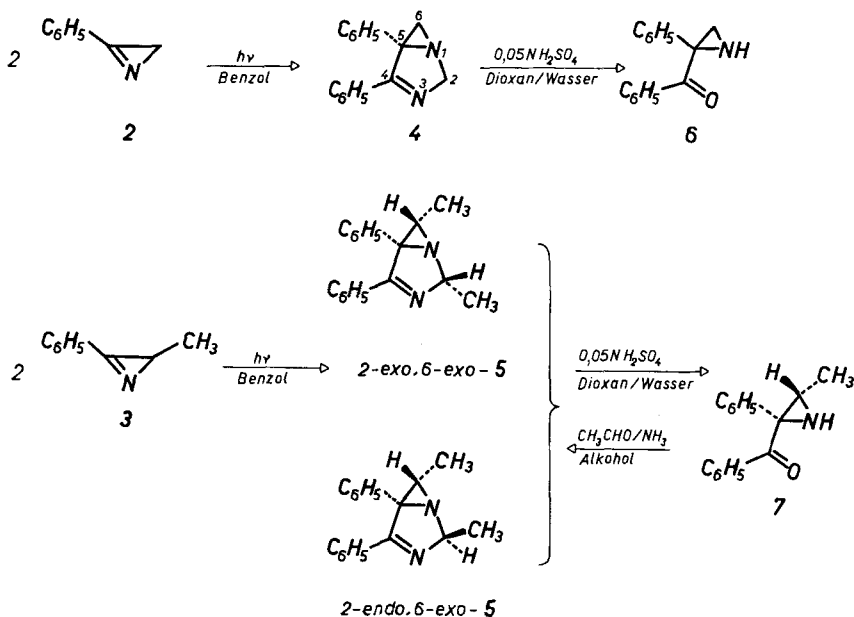
IR-, UV.- und Massenspektrum) die Struktur eines 3-Phenylimino-4-phenyl-1-azabicyclo[2,1,0]pentans (**1**) zugeordnet wurde (vgl. auch [4]).



Die Beobachtung, dass die Bestrahlung von **2** ebenfalls den kristallinen Körper in 30% Ausbeute lieferte [2], legte die Vermutung nahe, dass dieser eher ein Photoprodukt von **2** als vom α -Azidostyrol ist. Als Bildungsweg für **1** wurde eine Addition von N-Phenylketenimin (photochemisch erzeugt aus **2**) an **2** vorgeschlagen [2].

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über photochemische Cycloadditionen von Aryl-2*H*-azirinen [1] und von 1,3-Diaryl-1*H*-diazirinen [5], die intermediär bei der Photolyse von 3,4-Diarylsydnonen auftreten (vgl. auch [6]), befassten wir uns erneut mit der Photodimerisierung von 3-Aryl-2*H*-azirinen (s. Formelschema 1). Bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirin (**2**) in benzolischer Lösung³⁾ erhielten wir ebenfalls den schon beschriebenen kristallinen Körper (Smp. 138–140°, übereinstimmende spektrale Daten [2]⁴⁾). Ferner isolierten wir bei der Photolyse von 2-Me-

Formelschema 1



³⁾ Alle Photoversuche wurden unter Argon ausgeführt; $c = 4,3 \cdot 10^{-2}$ m; Pyrexgefäße, Quecksilber-Hochdruckstrahler TQ150.

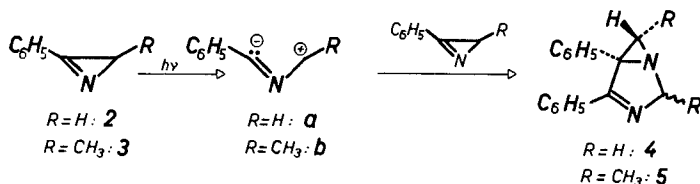
⁴⁾ Alle in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen zeigten korrekte Elementaranalysen. Ihre spektralen Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein, die in der vollständigen Mitteilung diskutiert werden.

thyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**3**) in benzolischer Lösung³⁾ und auch bei der Photolyse von α -Azido-propenylbenzol in Hexanlösung⁵⁾ ein 2:1-Gemisch (GC.-Analyse, NMR.-Spektrum) zweier analoger bicyclischer Verbindungen. Auf Grund der nachfolgenden Befunde ordnen wir den dimeren Verbindungen aber die Strukturen eines 4,5-Diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ens (**4**) bzw. 2,6-Dimethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ens (**5**) zu⁶⁾.

1. Bei der Hydrolyse von **4** bzw. des Gemisches **5** mit 0,05*N* Schwefelsäure in Wasser/Dioxan erhält man 2-Benzoyl-2-phenyl-aziridin (**6**) bzw. 2-Benzoyl-2-phenyl-3-methyl-aziridin (**7**)⁶⁾, was nur mit der Aminalstruktur von **4** bzw. **5** im Einklang steht (vgl. [7]).

2. Bei der Umsetzung von **7** mit Acetaldehyd und Ammoniak in Äthanol bei 0° erhält man das Gemisch von **5** wieder zurück, wobei nun aber das 2-*endo*,6-*exo*-Isomere zu etwa 60% und das 2-*exo*,6-*exo*-Isomere zu 40% entsteht. Auf diesem Weg wurden schon früher erstmals 1,3-Diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ene hergestellt [7] (vgl. auch [8]).

3. Die Struktur der bicyclischen Verbindungen **4** und **5** steht im Einklang mit allen bisher beobachteten photochemischen Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirin (**2**) [1] [4] und 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**3**) [1], bei denen als Primärschritt die photochemische Umwandlung der Azirine in Phenylnitrimine **a** bzw. **b** auf Grund von Abfangversuchen mit Aldehyden [1] oder Molekeln mit elektronenarmen Doppel- [4] und Dreifachbindungen [1] angenommen werden kann. Im Falle der Abwesenheit eines



5

c = 3,1 · 10⁻² M, Quarzgefässe, TQ 150.

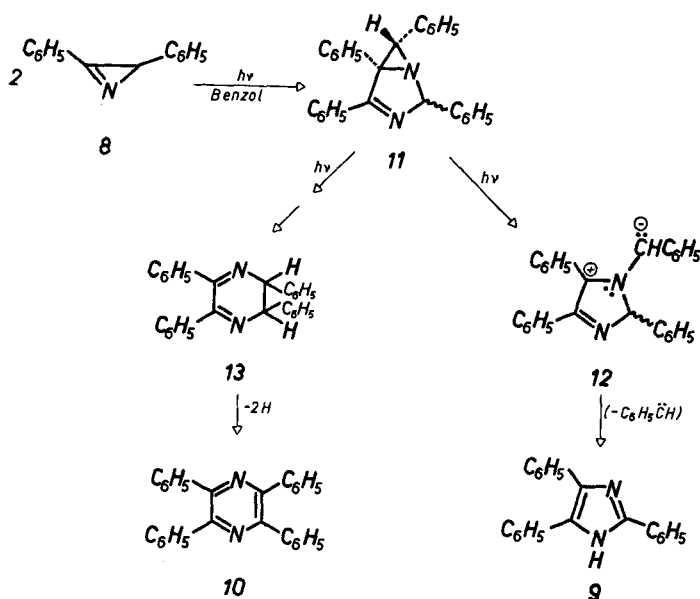
- 6) Für die beiden im Verhältnis 2:1 gebildeten isomeren 2,6-Dimethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]-hex-3-ene (**5**) ergibt sich auf Grund der chemischen Verschiebungen in ihrem Gemisch-NMR.-Spektrum (CDCl₃) eine 2-*exo*,6-*exo*- bzw. 2-*endo*,6-*exo*-Stereochemie. Die aromatischen Protonen beider Isomere erscheinen als Multiplette bei 7,8–7,5 (2H) und bei 7,5–7,1 (8H) (Angaben in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard). Für 2-*exo*,6-*exo*-**5** beobachtet man folgende chemische Verschiebungen der alicyclischen Protonen: 5,07 (Quartett, *J* = 6 Hz; H (*endo*) an C-2), 2,01 (Quartett, *J* = 5,4 Hz; H (*endo*) an C-6), 1,62 (Dublett, *J* = 6 Hz; CH₃ (*exo*) an C-2), 1,30 (Dublett, CH₃ (*exo*) an C-6); für 2-*endo*,6-*exo*-**5**: 5,69 (Quartett, *J* = 6 Hz; H (*exo*) an C-2), 2,16 (Quartett, *J* = 5,4 Hz; H (*endo*) an C-6), 1,56 (Dublett, *J* = 6 Hz; CH₃ (*endo*) an C-2), 1,28 (Dublett, *J* = 5,4 Hz; CH₃ (*exo*) an C-6). Die *endo*- bzw. *exo*-Stellung von H an C-2 folgt aus der grossen Differenz ihrer chemischen Verschiebungen, bedingt durch die anisotrope Wirkung des Dreiringes bei *endo*-ständigem H an C-2. Die gleiche Konfiguration an C-6 (*exo*-Stellung der Methylgruppe) folgt aus der nahezu identischen Resonanzposition der Methylgruppen an C-6 in beiden Isomeren und aus der Beobachtung, dass die Hydrolyse des Gemisches von **5** nur ein stereoisomeres 2-Benzoyl-2-phenyl-3-methyl-aziridin (**7**) liefert, in dem auf Grund der Stereochemie des Gemisches **5** die Methylgruppe an C-3 und der Phenylkern an C-2 *cis*-ständig sein müssen. Entsprechend wird bei der Rückreaktion von **7** mit Acetaldehyd und Ammoniak nur die Bildung von 2-*exo*,6-*exo*- und 2-*endo*,6-*exo*-**5** beobachtet.
- 7) Mögliche 1,3-dipolare Cycloadditionen mit 3-Aryl-2*H*-azirinen als Dipolarophile werden von uns z. Z. untersucht (vgl. hierzu auch [8a]).

reaktiven Dipolarophils können die Azirine **2**, **3** offensichtlich selbst als Dipolarophile reagieren⁷⁾. Beim Azirin **3** addiert sich **b** dabei von der sterisch weniger gehinderten Seite unter ausschliesslicher Bildung von 2-*exo*, 6-*exo*- und 2-*endo*, 6-*exo*-**5**⁶⁾.

Wir nehmen an, dass **4** und **5** Schlüsselsubstanzen zum Verständnis einer Reihe weiterer Photoreaktionen von 3-Aryl-2*H*-azirinen und 1,3-Diaryl-1*H*-diazirinen sind.

Bei der Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**8**) (vgl. Formelschema 2) in benzolischer Lösung beobachtet man das Auftreten von 2,4,5-Triphenyl-imidazol (**9**) [1] und Tetraphenylpyrazin (**10**)⁸⁾. Der Bildungsweg dieser Produkte wird verständlich, wenn man annimmt, dass photochemisch aus 2 Molekeln **8** zuerst ein zu **4** und **5** analoger Bicyclus **11** resultiert, der dann photochemisch über das Zwitterion **12** Phenylcarben verliert und in **9** übergeht. Über Photoreaktionen von 1,3-Diazabicyclo[3,1,0]hex-3-enen, die intermediär zu Zwitterionen des Typs **12** führen, wurde kürzlich berichtet [9] [10]. Weiterhin wurde von *Padwa et al.* gefunden, dass 1,3-Diazabicyclo[3,1,0]hex-3-ene photochemisch in einer Orbitalsymmetrie-erlaubten Reaktion in 2,4-Diazahexa-1,3-5-triene übergehen können, die sich rasch zu Dihydropyrazinen cyclisieren. **10** scheint demnach das Dehydrierungsprodukt der vorgängig gebildeten Verbindung **13** zu sein. Die beschriebenen Reaktionen können wahrscheinlich auch thermisch ablaufen, da **9** neben anderen Produkten auch bei der Thermolyse von **8** gefunden wurde [11].

Formelschema 2



Ganz analog lässt sich auch das Auftreten von 2,4,5-Triaryl-1,2,3-triazolen bei der Photolyse von 3,4-Diaryl-sydnonen [1] [6] und 2,5-Diaryl- [6] und 2-Methyl-5-aryl-tetrazolen [12] erklären, wenn man annimmt, dass die intermediär auftretenden

⁸⁾ Die photochemische Bildung von **10** aus **8** wurde schon von Dr. K. H. Pfoertner, F. Hoffmann-La Roche & Co, Basel, beobachtet. Wir danken für diese Privatmitteilung.

1 *H*-Diazirine photochemisch Bicyclen vom Typ **4**, **5** bzw. **11** (Stickstoff in Stellung 1, 2, 3 und 6) ergeben, die dann auf einem zu **11** → **12** → **9** analogen Weg unter Abspaltung von Aryl- oder Alkyl-nitrenen in die 1,2,3-Triazole übergehen (vgl. hierzu auch [13]). Alle beschriebenen Reaktionen werden von uns weiter untersucht.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **55**, 745 (1972).
- [2] *F. P. Woerner, H. Reimlinger & J. R. Arnold*, *Angew. Chem.* **80**, 119 (1968); *F. P. Woerner & H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **103**, 1908 (1970).
- [3] *L. Horner, A. Christmann & A. Gross*, *Chem. Ber.* **96**, 399 (1963); *G. R. Harvey & K. W. Ratts*, *J. org. Chemistry* **31**, 3907 (1966); *A. Hassner & F. W. Fowler*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2869 (1968).
- [4] *A. Padwa & J. Smolanoff*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 549 (1971).
- [5] *M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **54**, 1275 (1971).
- [6] *C. S. Angardiyavar & M. V. George*, *J. org. Chemistry* **36**, 1589 (1971); *H. Gotthardt & F. Reiter*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 2749.
- [7] *H. W. Heine, R. H. Weese, R. A. Cooper & A. J. Durbetaki*, *J. org. Chemistry* **32**, 2708 (1967).
- [8] *A. Padwa, S. Clough & E. Glazer*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1778 (1970).
- [8a] *A. L. Logothetis*, *J. org. Chemistry* **29**, 3049 (1964); *F. P. Woerner & H. Reimlinger*, *Chem. & Ind.* **1971**, 704.
- [9] *T. DoMinh & A. M. Trozzolo*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6997 (1970).
- [10] *A. Padwa & E. Glazer*, *Chem. Commun.* **1971**, 838.
- [11] *J. H. Bowie & B. Nussey*, *Chem. Commun.* **1970**, 1565.
- [12] *R. R. Fraser, Gurudata & K. E. Haque*, *J. org. Chemistry* **34**, 4118 (1969).
- [13] *C. Wintner*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2275; *C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran & M. V. George*, *ibid.* **1971**, 633.

81. Über die Indolalkaloide von *Pleiocarpa talbotii* Wernham^{1) 2)}

145. Mitteilung über Alkaloide³⁾

von **J. Naranjo**, **M. Pinar***, **M. Hesse** und **H. Schmid**

* Instituto de Química Orgánica General, Madrid und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Prof. Dr. *Ignacio Ribas*, Santiago de Compostela, Spanien, zum 70. Geburtstag gewidmet

(14. I. 72)

Summary. Besides talbotine (**1**) three new indole alkaloids, *talpinine* (**2**), *talcarpine* (**3**) and *16-epi-affinine* (**4**) were isolated from the stem bark of *Pleiocarpa talbotii* Wernham. The structure of **2** was deduced by chemical degradation and by analyses of the spectra of the alkaloid and its derivatives. One of these derivatives is identical with talcarpine (**3**).

The structures **2** and **3** are similar to that of *macroline* (**14**), a splitting product of the bisindole alkaloid *villalstonine* from *Alstonia species*. *16-epi-Affinine* (**4**) was chemically correlated with the known alkaloid vobasine (**19**).

Talpinine (**2**) and *16-epi-affinine* (**4**) were also isolated from the root bark of *Pleiocarpa talbotii*.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von *J. Naranjo*, Universität Zürich.

²⁾ Zum Teil vorgetragen an der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 7.–8. 5. 1971 Lausanne, vgl. [2].

³⁾ 144. Mitteilung über Alkaloide, vgl. [1].