

- [3] *N. J. Leonard*, Record of chemical Progress 17, 243 (1956) sowie darin zitierte Literatur.
 [4] *N. J. Leonard, T. W. Milligan & Th. L. Brown*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4075 (1960).
 [5] *D. Samuel & I. Wassermann*, Chemistry and Industry 1964, 891.
 [6] *H. Dahn, H. Moll & R. Menassé*, Helv. 42, 1225 (1959).
 [7] *H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider & H. Dahn*, Helv. 44, 865 (1961).
 [8] *H. A. Christ & P. Diehl*, Helv. Phys. Acta 36, 170 (1963).
 [9] *R. P. Bell*, Adv. Physic. Org. Chem. 4, 1 (1966).
 [10] *M. Cohn & H. C. Urey*, J. Amer. chem. Soc. 60, 679 (1938).
 [11] *J. Herbert & I. Lauder*, Trans. Faraday Soc. 34, 432, 1219 (1938).
 [12] *P. Greenzaid, Z. Luz & D. Samuel*, J. Amer. chem. Soc. 89, 749 (1967).
 [13] *D. Samuel & B. L. Silver*, Adv. Physic. Org. Chem. 3, 123 (1965); *B. L. Silver & Z. Luz*, Quart. Rev. 21, 458 (1967); *P. Greenzaid, Z. Luz & D. Samuel*, Trans. Faraday Soc. 64, 2780 (1968).
 [14] *P. Greenzaid, Z. Luz & D. Samuel*, J. Amer. chem. Soc. 89, 756 (1967).
 [15] *J. Sicher*, Progress in Stereochemistry 3, 202 (1962).
 [16] *V. Prelog & M. Kobell*, Helv. 32, 1187 (1949).
 [17] *H. C. Brown & K. Ichikawa*, Tetrahedron 1, 221 (1957).
 [18] *S. M. McElvain & K. Rorig*, J. Amer. chem. Soc. 70, 1820 (1948).
 [19] *S. Olsen & G. Aksnes*, Acta chem. Scand. 4, 995 (1950); *S. Olsen & R. Bredoch*, Chem. Ber. 91, 1589 (1958).
 [20] *G. M. Bennett & L. V. Scoria*, J. chem. Soc. 1927, 194; *E. A. Fehnel & M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. 70, 1813 (1948).
 [21] *N. J. Leonard, R. C. Fox & M. Oki*, J. Amer. chem. Soc. 76, 5708 (1954).

94. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit kumulierten Doppelbindungen¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

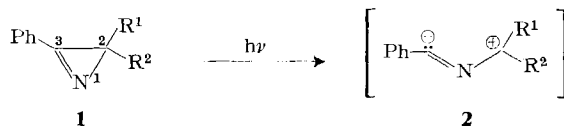
von **B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(23. III. 72)

Summary. Irradiation of 2-methyl- (**1c**) and 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1d**) in benzene solution in the presence of carbon dioxide yields 2-methyl-4-phenyl- (**3c**) and 2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-one (**3d**), respectively. Similar cycloadducts are observed (see table) when 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**1b**) and **1d** are irradiated in the presence of phenylisocyanate, o-tolylisocyanate, phenylisothiocyanate or di-o-tolyl-carbodiimide.

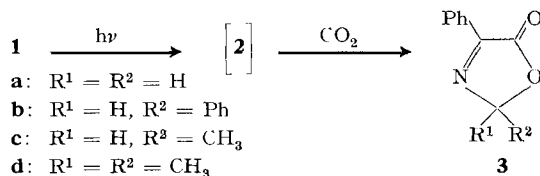
3-Phenyl-2*H*-azirine **1** werden photochemisch unter Lösung der C(2)–C(3)-Bindung in Benzonitril-methylenylide **2** überführt [2] [3] [4]. Eine besonders einheitliche Reaktion beobachtete man bei der Bestrahlung (Pyrex-Filter) von 3-Phenyl-2*H*-



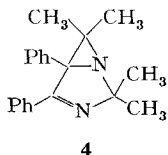
¹⁾ 20. Mitteilung über Photoreaktionen; 19. Mitteilung: [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll später in dieser Zeitschrift erscheinen.

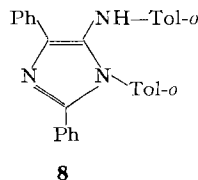
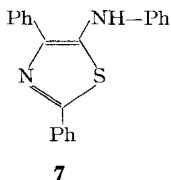
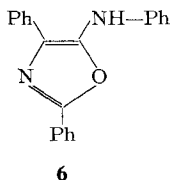
azirin (**1a**) und 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) in benzolischer Lösung beim Durchleiten von Kohlendioxid [2]. 4-Phenyl- (**3a**) bzw. 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-on (**3b**), die Cycloaddukte der entsprechenden Benzonitril-methylenylide **2** mit Kohlendioxid, wurden in Ausbeuten von 30 bzw. 60% erhalten [2]. Inzwischen gelang uns auch die photochemische Umsetzung von 2-Methyl- (**1c**) [5] und von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1d**) [6] mit Kohlendioxid³⁾. Man erhielt 2-Methyl-4-phenyl-3-oxa-



zolin-5-on (**3c**) in 71proz. bzw. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on (**3d**) vom Smp. 31–33° in 70proz. präparativer Ausbeute⁴⁾. Wurde **1d** unter Argon in benzolischer Lösung in Abwesenheit von Kohlendioxid bestrahlt, so resultierte 2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3,1,0]hex-3-en (**4**) in über 70proz. Ausbeute (vgl. [3]).



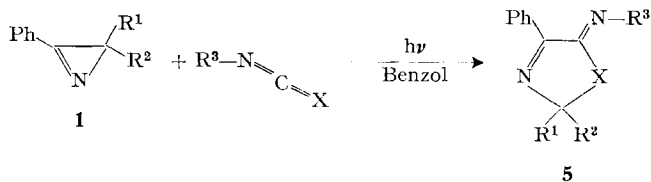
Die sehr einheitlich verlaufende Additionsreaktion der aus den 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** photochemisch erzeugten Benzonitril-methylenylide **2** mit Kohlendioxid veranlasste uns, **1** in Gegenwart anderer Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen wie Phenylisocyanat, *o*-Tolylisocyanat, Phenylisothiocyanat bzw. Di-*o*-tolyl-carbodiimid zu bestrahlen. In allen Fällen wurden Cycloaddukte des Typs **5** erhalten (vgl. Tab.). Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die angegebene Struktur der Photoprodukte basiert vor allem auf deren ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren. Das in Versuch Nr. 5 erhaltene Oxazolin konnte in benzolischer Lösung in Gegenwart von katalytischen Mengen Triäthylamin quantitativ in das Oxazol **6** (Smp. 148,5–151,0°) übergeführt werden. Bei den Versuchen



- ³⁾ Alle Bestrahlungen erfolgten in benzolischer Lösung ($c \approx 10^{-2} \text{ M}$) mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter einem Pyrex-Filter bei ca. 15°. Die in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen zeigten korrekte Elementaranalysen. Ihre spektralen Daten sind in Übereinstimmung mit ihren Strukturen. Sie werden in der vollständigen Mitteilung angegeben und diskutiert.
- ⁴⁾ Auch 3-Benzyl-2*H*-azirin liefert bei der Bestrahlung in Gegenwart von Kohlendioxid ein Oxazolinon vom Typ **3**.

Nr. 6 und Nr. 7 konnten die primären Addukte (siehe Tab.) nicht gefasst werden. Man erhielt das entsprechende, isomerisierte Thiazol **7** bzw. Imidazol **8**.

Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** mit Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen



Ver- such Nr.	2 <i>H</i> -Azirin 1	R ³ -N=C=X (Mol.-Äq. in bezug auf 1)	Bestra- lungszeit (Std.)	Cycloaddukt 5	Aus- beute (%) ^{a)}	Smp.
1	R ¹ = R ² = CH ₃ (1d)	R ³ = Ph, X = O (3,6)	8	R ¹ = R ² = CH ₃ , R ³ = Ph, X = O	51	118–120°
2	„	R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = O (3,3)	7	R ¹ = R ² = CH ₃ , R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = O	33	83– 84°
3	„	R ³ = Ph, X = S (3,2)	10	R ¹ = R ² = CH ₃ , R ³ = Ph, X = S	12	118–120°
4	„	R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = <i>N-o</i> -Tolyl (2,0)	15	R ¹ = R ² = CH ₃ , R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = <i>N-o</i> -Tolyl	29	139,0– 140,5°
5	R ¹ = H, R ² = Ph (1b) [7]	R ³ = Ph, X = O (2,6)	4	R ¹ = H, R ² = Ph, R ³ = Ph, X = O	45	106–107°
6	„	R ³ = Ph, X = S (2,3)	2	R ¹ = H, R ² = Ph ^{b)} , R ³ = Ph, X = S	20	122,5– 124,0° ^{c)}
7	„	R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = <i>N-o</i> -Tolyl (3,6)	4	R ¹ = H, R ² = Ph ^{d)} , R ³ = <i>o</i> -Tolyl, X = <i>N-o</i> -Tolyl	33	149,5– ^{e)} 150,5°

^{a)} Ausbeuten noch nicht in allen Fällen optimiert.

^{b)} Man erhielt das isomerisierte Produkt **7**.

^{c)} Smp. des isomerisierten Produktes **7**.

^{d)} Man erhielt das isomerisierte Produkt **8**.

^{e)} Smp. des isomerisierten Produktes **8**.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Georganakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **54**, 2916 (1971).
- [2] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 745 (1972).
- [3] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 748 (1972).
- [4] A. Padwa & J. Smolanoff, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 548 (1971).
- [5] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2869 (1968).
- [6] N. J. Leonard & B. Zwanenbrug, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4456 (1967).
- [7] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2077 (1967).