

95. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit aktivierten Doppelbindungen¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

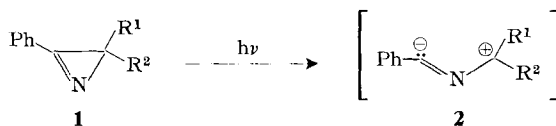
von **B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen** und **H. Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

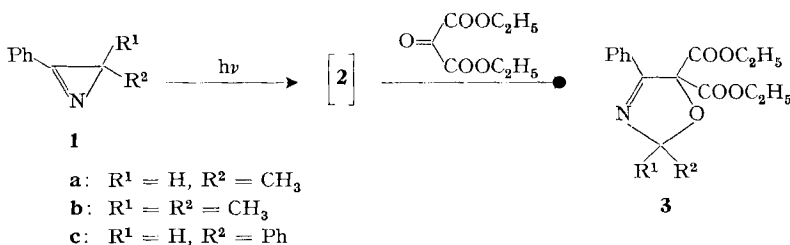
(22. III. 72)

Summary. Irradiation of 2-methyl- (**1a**), 2,2-dimethyl- (**1b**) and 2,3-diphenyl-2H-azirine (**1c**) in the presence of diethyl mesoxalate yields the corresponding 4-phenyl-5,5-diethoxycarbonyl-3-oxazolines **3a-c**. Similar cycloadducts are observed (cf. **6**) by irradiation of **1b** and **1c** in the presence of trifluoroacetophenone. When ethyl cyanoformate is used as trapping agent photolysis of **1b** or **1c** leads to cycloadducts with the carbonyl and nitrile group, respectively which are present in the cyanoformate.

Photochemisch aus 3-Phenyl-2H-azirinen **1** erzeugte Benzonitrilmethylenylide **2** reagieren leicht mit Aldehyden unter Bildung von 3-Oxazolinen [2] (vgl. auch [3]). Keine genügende 1,3-dipolarophile Reaktivität zeigt die C,O-Doppelbindung in



Ketonen wie Aceton oder Acetophenon (vgl. [3]). Mit diesen Substraten wurden auch mit den aus **1** photochemisch erzeugten Benzonitril-methylenyliden **2** keine Cycloaddukte beobachtet [2]. Wird aber 2-Methyl- (**1a**) [4], 2,2-Dimethyl- (**1b**) [5] oder 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1c**) [6] in Gegenwart von zwei Mol-Äq. Mesoxalsäure-diäthylester (vgl. hierzu [7]) bestrahlt³⁾, so erhält man die entsprechenden 3-Oxazoline **3a-c** in präparativen Ausbeuten von 35–60%.

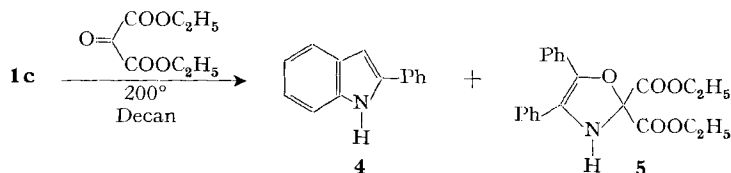


¹⁾ 21. Mitteilung über Photoreaktionen; 20. Mitteilung: [1].

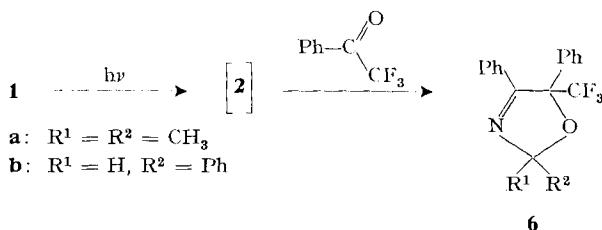
²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll später in dieser Zeitschrift erscheinen.

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.

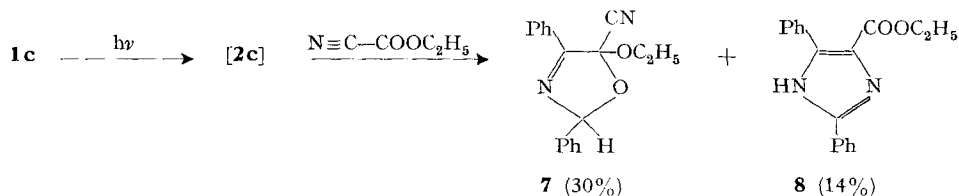
Bei der Thermolyse von **1c** in Decanlösung in Gegenwart von Mesoxalsäurediäthylester bei 200° bildet sich neben 2-Phenylindol (**4**) (vgl. [8]) das 4-Oxazolin **5** (Smp. 135–137°), was zeigt, dass sich **1c** photochemisch und thermisch verschieden verhält.



Mit **3** vergleichbare Cycloaddukte wurden auch bei der Bestrahlung von **1b** bzw. **1c** in Gegenwart von Trifluoracetophenon gebildet. Man isolierte das 3-Oxazolin **6a** in 80proz. präparativer Ausbeute, während von **6b** ein *cis,trans*-Gemisch im Verhältnis von 1:1 in 90proz. Ausbeute erhalten wurde. Die beiden Isomeren liessen sich chromatographisch trennen.



Die Bestrahlung von **1c** in Gegenwart von 6 Mol-Äq. Cyanameisensäureäthylester (vgl. hierzu [9]) lieferte zwei Photoprodukte im Verhältnis von etwa 2:1 (präparative Gesamtausbeute 44%), die als 2,4-Diphenyl-5-äthoxy-5-cyano-3-oxazolin (**7**; *cis,trans*-Gemisch) und 2,5-Diphenyl-4-äthoxycarbonyl-imidazol (**8**; Smp. 173–175°, vgl. [10]) identifiziert werden konnten. Eine zu **7** analoge Verbindung erhielt man auch



bei der Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von Cyanameisensäureester. Im Cyanameisensäureäthylester können also die Carbonylgruppe und die Nitrilgruppe um die angebotene 1,3-dipolare Verbindung konkurrieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* 55, 916 (1972).
 [2] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 55, 745 (1972).
 [3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm & H. Wangenhofer, *Angew. Chem.* 74, 31 (1962).

- [4] *A. Hassner & F. W. Fowler*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 2869 (1968).
[5] *N. J. Leonard & B. Zwanenburg*, *ibid.* *89*, 4456 (1967).
[6] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, *ibid.* *89*, 2077 (1967).
[7] *R. Huisgen, E. Funke, H. Gotthardt & V.-L. Panke*, Chem. Ber. *104*, 1532 (1971).
[8] *J. H. Bowie & B. Nussey*, Chem. Commun. *1970*, 1565.
[9] *E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt & R. Huisgen*, Chem. Ber. *104*, 1562 (1971).
[10] *D. L. Aldous, J. L. Riebsomer & R. W. Castle*, J. org. Chemistry *25*, 1151 (1960).

96. Photochemie in der Vitamin D-Reihe

I. Kinetik und Quantenausbeuten der Ergosterinbestrahlung bei $\lambda = 253,7$ nm

von **K. Pfoertner** und **J. P. Weber**

Aus der chemischen Forschungsabteilung und der Abteilung für Physik und physikalische Chemie
der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*

(21. 2. 72)

Summary. Irradiation of $A^{5,7-9\alpha,10\beta}$ -steroids in solution with $\lambda = 253,7$ nm yielded no $A^{5,7-9\beta,10\alpha}$ -steroids and *vice versa*. No back reaction from precalciferol₂ to ergosterol could be detected by kinetic measurements. This leads to the conclusion that with the mercury resonance line only ring opening and 6,7-*cis/trans* isomerization but no ring closure occurs.

Die fünfundvierzigjährige Geschichte der Photochemie der Vitamin-D-Reihe ist im wesentlichen durch die Bearbeitung von zwei Problemkreisen gekennzeichnet. Einerseits galt es, die Strukturen der bei den photochemischen Isomerisationen auftretenden Substanzen zu identifizieren, andererseits musste geklärt werden, aus welcher Verbindung eine jede entsteht. Das Problem der wechselseitigen Beziehungen wurde von *Velluz et al.* [1] durch die Entdeckung des Prävitamins und seiner zentralen Stellung in der Photochemie dieses Systems gelöst. *Sanders & Havinga* [2] haben dann die Quantenausbeuten für die auch von uns zur Bestrahlung verwendete Quecksilber-Resonanzlinie 253,7 nm angegeben, so dass sich uns das zu untersuchende System dem Schema 1 entsprechend präsentierte.

Da alle zu diesem System gehörenden Verbindungen durch Einwirkung von Licht, Luftsauerstoff usw. verändert werden, bereitet ihre quantitative Erfassung in den Bestahlungsgemischen Schwierigkeiten. Die im Schema 1 enthaltenen Quantenausbeuten beruhen auf Untersuchungen von *Rappoldt* [3], der sich im Jahre 1960 zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten folgender Methode bediente: Das nicht umgesetzte Ergosterin wurde mit Digitonin gefällt, während zur Ermittlung der Prävitamin D-Menge ein Differenzverfahren zur Anwendung kam. Bei drei Wellenlängen wurde die Extinktion der verdünnten Reaktionslösung gemessen und die gleiche Messung nach thermischer Umwandlung des Prävitamins in das stärker absorbierende Vitamin D wiederholt. Aus der Zunahme der Extinktion wurde dann die Prävitamin D-Menge berechnet. Die Tachysterin-Menge ergab sich aus Extinktionsmessungen bei drei Wellenlängen oberhalb 300 nm, wo die Lichtabsorption der