

Das Fumarat wurde wie üblich hergestellt, Smp. 140–142°.

$C_7H_{13}NO \cdot C_4H_4O_4$ Ber. C 54,31 H 7,04 N 5,76% Gef. C 53,95 H 7,03 N 5,69%

N-all-trans-4-Methyl-6-hydroxy-2,4-hexadienylformamid (28). Eine Lösung von 17 g Amin 24 in 170 ml Äthylformiat wurde 4 Std. lang unter Rückfluss gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel Äthylacetat). Das reine Formamid (11,2 g) kristallisierte nicht. IR. (flüssig): Starke Banden bei 3294, 1666, 1533, 968 cm^{-1} .

$C_8H_{13}NO_2$ (155,19) Ber. C 61,92 H 8,44 N 9,03% Gef. C 61,65 H 8,13 N 9,00%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. C. Klein, US Patent Nr. 2819309 (Chem. Abstr. 52, 10191 (1958)).
- [2] H. Mayer & O. Isler, in «Carotenoids», O. Isler, Editor, Birkhäuser Verlag Basel, 1971.
- [3] O. Mitsunobu, M. Wada & T. Sano, J. Amer. chem. Soc. 94, 679 (1972).
- [4] L. J. Bellamy, «Advances in Infrared Group Frequencies», Methuen & Co. Ltd., 1968.
- [5] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwieler, in «Carotenoids», O. Isler, Editor, Birkhäuser Verlag Basel, 1971.
- [6] T. Kralt & J. van Dijk, US Patent Nr. 3046280 (Chem. Abstr. 58, 4606 (1963)).
- [7] L. Weisler, US Patent Nr. 2583194 (Chem. Abstr. 46, 9604 (1952)).
- [8] W. D. Philips, Ann. N.Y. Acad. Sci. 70, 817 (1958); E. Lustig, J. phys. Chemistry 65, 491 (1961); B. Unterhalt, Arch. Pharmaz. 301, 573 (1968).
- [9] H. O. Huisman, A. Smit, S. Vromen & L. G. M. Fisscher, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 71, 899 (1952).

164. Untersuchungen über eine Carbonyl-Olefinierung mit α -metallierten Isocyaniden. Die Synthese von β -Carotin und anderen Polyenen

von Frank Kienzle

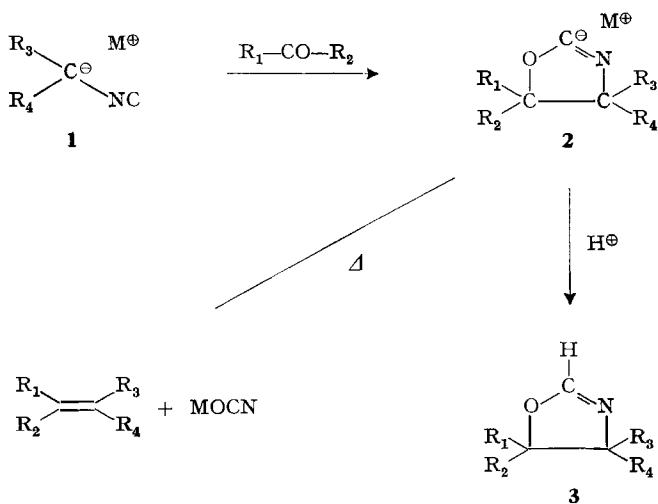
Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(11. IV. 73)

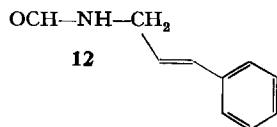
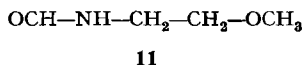
Summary. The synthesis of various polyene isocyanides, e.g. β -ionyl isocyanide and all-trans-retinyl isocyanide is reported. Their use in carbonyl-olefination was investigated and compared with the Wittig reaction. β -Carotene was obtained from all-trans-retinal and all-trans-retinyl isocyanide in good yield.

Trotz der Einführung der Wittig- und Horner-Reaktionen, die seit ihrer Entdeckung in unzähligen Olefinsynthesen mit Erfolg eingesetzt wurden [1], besteht nach wie vor ein Bedarf an neuen Methoden, die eine stellungsspezifische Umwandlung von Carbonylverbindungen in Olefine ermöglichen. Kürzlich berichteten Schöllkopf & Gerhart [2] über die Bildung von Olefinen beim Umsatz von α -metallierten Isocyaniden (1) mit Aldehyden und Ketonen. Die dabei intermediär auftretenden metallierten Oxazoline (2) zerfallen thermisch zu Olefinen und Metallcyanaten, können aber auch mit Protonen abgefangen werden, wobei sich Oxazoline (3) bilden [3].

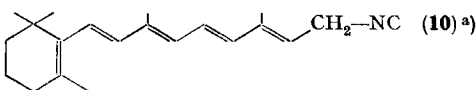
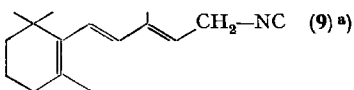
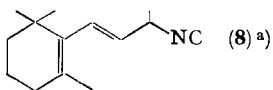
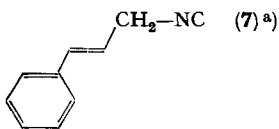
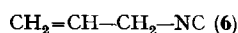
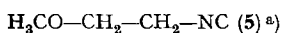
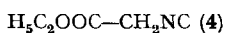
Da diese neue Olefinierungsmethode nur mit wenigen Beispielen belegt worden war, schien es von Interesse, ihre Anwendbarkeit und ihren sterischen Verlauf in der Polyensynthese näher zu untersuchen.



Zu diesem Zweck wurden die in Tab. 1 aufgeführten Isocyanide aus den entsprechenden Formamiden synthetisiert und auf ihre Verwendbarkeit in der neuen Reaktion geprüft. Die für die Isocyanide 8–10 benötigten Formamide wurden bereits beschrieben [5], während die Formamide 11 und 12 aus den entsprechenden Aminen hergestellt wurden (vgl. den exp. Teil).



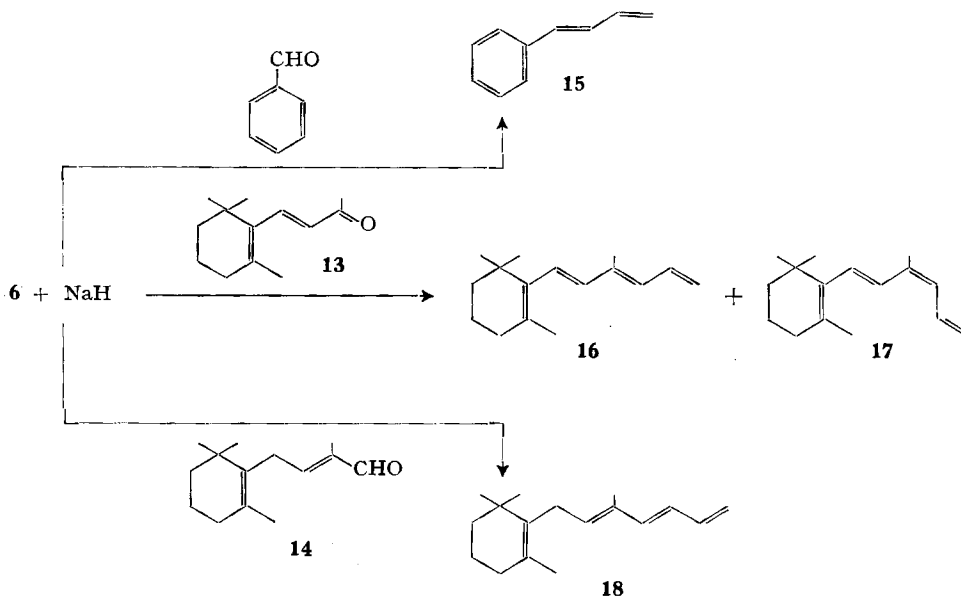
Beim Umsatz dieser Isocyanide mit verschiedenen Carbonylverbindungen erhielten wir die folgenden Ergebnisse: Im Einklang mit den von *Schöllkopf et al.* [6] gemachten Beobachtungen fanden auch wir, dass Benzophenon und Benzaldehyd mit α -metalliertem Isocyanessigsäureester keine olefinischen Produkte, sondern nur die entsprechenden α -Formylaminoacrylester ergaben.

Tabelle 1. *Eingesetzte Isocyanide*

^{a)} Diese Arbeit

Ferner fanden wir, dass Olefinierungsreaktionen mit α -metallierten Isocyaniden, die in β -Position eine leicht zu eliminierende Gruppe tragen (z. B. Verbindung **5**), nicht ausgeführt werden können, da selbst bei tiefer Temperatur bevorzugt Eliminierung stattfindet¹⁾.

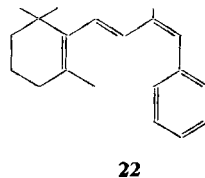
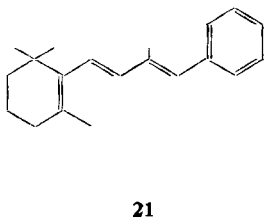
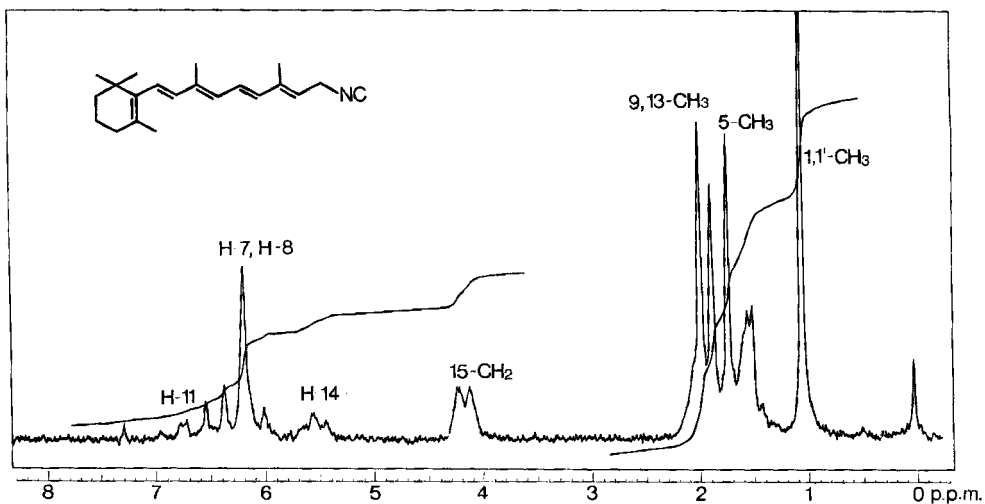
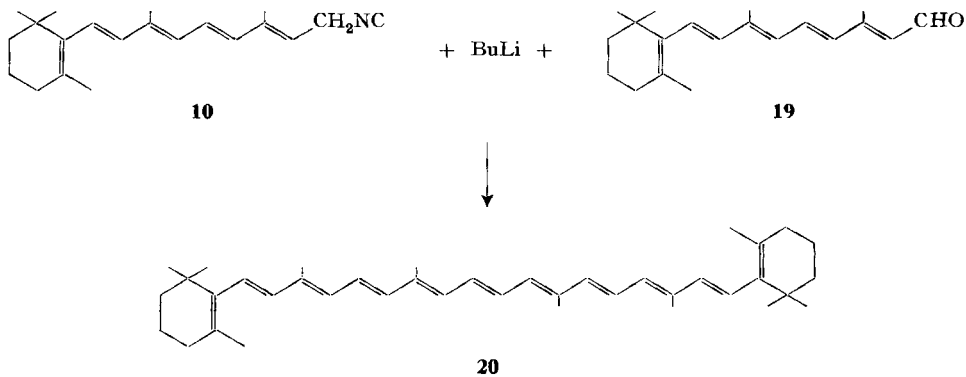
α -metalliertes Allylisocyanid (**6**) hingegen, das schon zur Herstellung von 1,1-Diphenyl-1,3-butadien und 1-Phenyl-1,3-butadien aus Benzophenon beziehungsweise Benzaldehyd eingesetzt worden war [2], bildete mit Benzaldehyd, mit β -Jonon (**13**) und mit dem Aldehyd **14** die erwarteten Olefine in mässiger Ausbeute. Die schon bekannte [2] Reaktion von **6** mit Benzaldehyd wurde wiederholt, um die damals nicht untersuchte Stereochemie des entstehenden 1-Phenyl-1,3-butadiens festzustellen. Es zeigte sich, dass sich nur das *trans*-Olefin **15** bildete. Das entsprechende *cis*-Isomere konnte nicht nachgewiesen werden. Dies ist bemerkenswert, da bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Triphenylallylphosphoran ein 1:1-Gemisch der beiden Isomeren entsteht [7]. Anders verhielt sich die Reaktion mit β -Jonon (**13**), wo die beiden möglichen Isomeren **16** und **17** im Verhältnis 2:1 gebildet wurden. Bei der Reaktion mit **14** entstand wiederum nur ein Isomeres, nämlich das all-*trans*-Olefin **18**.



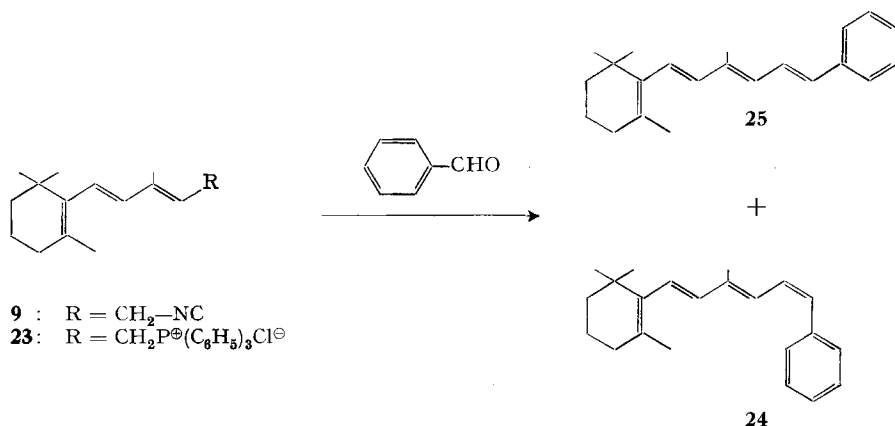
Überraschend gut verlief die Reaktion zwischen α -metalliertem all-*trans*-Retinylisocyanid (**10**) und all-*trans*-Retinal (**19**). In 60proz. Ausbeute wurde reines all-*trans*- β -Carotin (**20**) erhalten, das in allen physikalischen Daten mit authentischem Material übereinstimmte.

Auch bei der Kondensation von **8** mit Benzaldehyd wurde eine Olefinierung beobachtet, wobei in 30proz. Ausbeute ein 2:1-Gemisch der beiden Olefine **21** und **22** isoliert wurde.

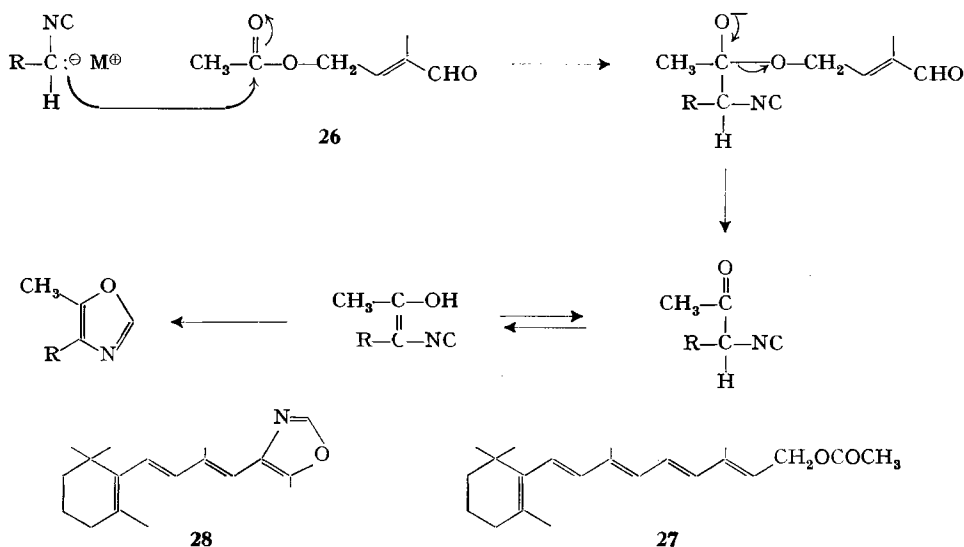
¹⁾ Das entsprechende Phosphoran (C_6H_5)₃P=CH—CH₂—OCH₃ scheint stabiler zu sein [13].



Interessant war ein Vergleich der *Wittig*- und Isocyanid-Olefinierung bei den Verbindungen **23** und **9**. Das Phosphoniumsalz **23** ergab mit Benzaldehyd in 81proz. Ausbeute ein Gemisch 2:1 der *cis*-Verbindung **24** und der *trans*-Verbindung **25**. Dieselbe Olefinierungsreaktion mit dem Isocyanid **9** gab zwar Olefine nur in 36proz. Ausbeute, jedoch war ihr *cis/trans*-Verhältnis (**24/25**) 3:97.



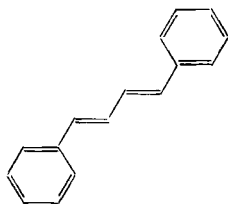
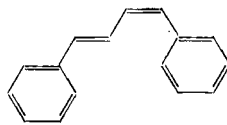
Ganz anders verlief die Reaktion von **9** mit dem Acetat **26**, es entstand nicht Vitamin-A-Acetat **27**, sondern das Oxazol **28**. Dies findet seine Erklärung durch einen nukleophilen Angriff des α -metallierten Isocyanids am Estercarbonyl und anschließender Cyclisierung des entstandenen Enols.



Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einem Befund von *Schöllkopf et al.* [8], dass sich α -metalliertes Benzylisocyanid mit Isobuttersäuremethylester in 76proz. Ausbeute zu 4-Phenyl-5-methyl-oxazol umsetzt. Interessanterweise haben das Oxazol **28** und Vitamin-A-Acetat **27** in verschiedenen Lösungsmittelsystemen dieselben Rf-Werte. Mittels Gas-Chromatographie sind beide Substanzen jedoch leicht trennbar, und damit wurde auch gezeigt, dass in der Reaktion nicht einmal Spuren von **27** auftraten.

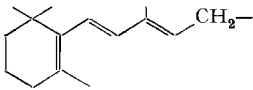
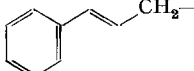
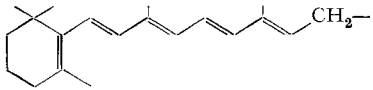
Erwartungsgemäss verlief die Reaktion von α -metalliertem *trans*-Cinnamylisocyanid **7** mit Benzaldehyd. In 55proz. Ausbeute wurde fast reines *trans*-1,4-Diphe-

nyl-1,3-butadien (**29**) isoliert. Das *cis*-Isomere **30** konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

**29****30**

Ein abschliessender Vergleich der Olefinierung von Carbonylverbindungen mit Isocyaniden (Methode I) und Phosphoranen (Methode W) zeigt, dass mit Methode I nur in wenigen Fällen ähnlich gute Ausbeuten wie mit Methode W erzielt werden können, dass aber grosse Unterschiede im Isomerenverhältnis der Produkte beobachtet werden (vgl. Tab. 2). Wegen zahlreicher Nebenreaktionen und schwerer Zugänglichkeit der benötigten Isocyanide dürfte der neuen Olefinierungsmethode jedoch nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit offenstehen.

Tabelle 2. Olefinierung mit Benzaldehyd

R—NC R—P [⊕] (C ₆ H ₅) ₃ X [⊖] R—	Methode	Ausbeute %	Isomerenverhältnis		Ref.
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	
CH ₂ =CH—CH ₂ —	W	58	1	1	[7]
	I	54	0	1	a)
	W	81	2	1	a)
	I	36	Spuren	1	a)
	W	60–67	0	1	[10]
	I	53	5	95	a)
	W	70	0	1	[14]
	I	60	0	1	a)

a) Diese Arbeit

Experimenteller Teil

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danke ich unseren physikalischen Abteilungen. Herrn R. Minder danke ich für seine wertvolle experimentelle Mitarbeit.

Allgemeines. Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsapparat nach Tottoli bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie dienten DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ (Merck); für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck) verwendet. Eindampfungen wurden im Rotationsverdampfer bei 40–45° im Vakuum vorgenommen; Trocknung der Extraktionslösungen erfolgte mit wasserfreiem Na₂SO₄ (Merck).

Generelle Methode zur Herstellung von Isocyaniden [11]. Zu einer bei –50° gekühlten Lösung von 0,1 mol des entsprechenden Formamids in 200 ml über Molekularsieb getrocknetem DMF wurde

unter Argonatmosphäre langsam eine Lösung von 0,105 mol SOCl_2 in 30 ml DMF getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Kühlbad kurz entfernt und die Temperatur des Reaktionsgemisches auf -40° gebracht. Unter erneutem Kühlen wurden dann 0,22 mol fein gepulvertes wasserfreies Na_2CO_3 zugegeben, danach wurde das Gemisch 16 Std. bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnung mit 1 l kaltem Wasser wurde dreimal mit Äther/Hexan 1:1 extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das rohe Isocyanid wurde dann durch Kristallisation oder Destillation gereinigt. Im folgenden werden die Ausbeuten und physikalischen Daten der einzelnen Isocyanide aufgeführt.

all-trans-Retinylisocyanid (**10**). Diese schwachgelb gefärbte Substanz wurde in 88proz. Ausbeute erhalten, Smp. $85-87^\circ$ (Hexan). IR. (KBr): 2140 (stark), 1638, 1626, 1591, 1571 (alle schwach), 969, 960, 904 (alle stark), 1280, 1218, 1155, 1025 cm^{-1} (alle schwach). Das NMR.-Spektrum von **10** in CDCl_3 (siehe Figur 1) zeigt das für *all-trans*-Retinyl-derivate übliche [12] Aussehen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}$ (295,47) Ber. C 85,37 H 9,89 N 4,74% Gef. C 85,01 H 9,94 N 4,57%

β -*Jonylisocyanid* (**8**). Ausbeute: 85%; farblose Flüssigkeit. Sdp. $72-74^\circ/0,07$ Torr. IR. (flüssig): 2132, 968 (stark), 1643, 1445, 1045 cm^{-1} (alle schwach).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$ (203,33) Ber. C 82,70 H 10,41 N 6,89% Gef. C 82,74 H 10,50 N 7,05%

all-trans-3-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4-pentadienylisocyanid (**9**). Ausbeute: 96%; farblose Flüssigkeit, Sdp. $105-108^\circ/0,005$ Torr. IR. (flüssig): 2140, 967 (stark), 1628, 1265, 1218, 1035, 930, 785 cm^{-1} (alle schwach).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ (229,37) Ber. C 83,79 H 10,11 N 6,11% Gef. C 82,96 H 10,18 N 6,22%

2-Methoxyäthylisocyanid (**5**). Ausbeute: 82%; farblose Flüssigkeit, Sdp. $62^\circ/55$ Torr. IR. (flüssig): Starke Banden bei 2156, 1205, 1127, 1025, 845 cm^{-1} ; schwächere Banden bei 1352, 1098, 978, 940 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ (85,11) Ber. C 56,45 H 8,29 N 16,46% Gef. C 55,76 H 8,22 N 16,38%

trans-Cinnamylisocyanid (**7**). Ausbeute: 79%; farblose, übelriechende Kristalle, Smp. 55° (Hexan). IR. (KBr): Starke Banden bei 2154, 964, 736, 690 cm^{-1} ; schwache Banden bei 1601, 1577, 1500, 1284, 1022, 970, 800 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (143,19) Ber. C 83,88 H 6,34 N 9,78% Gef. C 83,72 H 6,35 N 9,80%

N-trans-Cinnamylformamid (**12**). Zu einer warmen Lösung von 47 g Cinnamylamin-Hydrochlorid in 57 ml Ameisensäure wurde eine heisse Lösung von 24 g Natriumformiat in 32 ml Ameisensäure gegeben. Nach 1 Std. wurde von einem ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und 100 ml Essigsäureanhydrid zum Filtrat getropft. Das Gemisch wurde 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt und dann bei $50-60^\circ$ im Vakuum überschüssiges Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt und dann mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Äthylacetat/Hexan gab 38 g (86%) des Formamids **12**, Smp. $64-65^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ (161,20) Ber. C 74,51 H 6,88 N 8,69% Gef. C 74,34 H 6,92 N 8,59%

N-(2-Methoxyäthyl)-formamid (**11**). Zu 150 g 2-Methoxyäthylamin wurden vorsichtig 120 g Ameisensäure gegeben (exotherm) und das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen der überschüssigen Säure wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Zweimalige Destillation gab 147 g reines Formamid **11**, Sdp. $106-108^\circ/11$ Torr.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ (103,12) Ber. C 46,59 H 8,80 N 13,58% Gef. C 46,74 H 9,02 N 13,62%

1-Phenyl-1,3-trans-butadien (**15**). Zu einer Suspension von 2,09 g NaH (55% in Mineralöl; mit Äther gewaschen) in 50 ml trockenem THF wurden bei Raumtemperatur 3,35 g Allylisocyanid und 5 g Benzaldehyd gelöst in 30 ml THF zugegeben. Das Gemisch wurde dann 2 Std. unter Rückfluss gekocht, und anschliessend noch 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Äther/Hexan (1:1) gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Reinigung an Kieselgel (Laufmittel: Äther/Hexan 1:1) gab 3,3 g (53,5%) der reinen Verbindung **15**, die sich gaschromatographisch als einheitlich erwies.

4-Methyl-6-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3,5-hexatrien (**16** und **17**). Zu 5 ml einer 12,2%igen Butyllithiumlösung in Hexan und 100 ml abs. THF wurde bei -70° eine Lösung von 0,67 g Allylisocyanid in 10 ml THF getropft. Nach 15 Min. wurden 1,92 g β -Jonon, gelöst in 10 ml

THF, langsam zugegeben und das Gemisch auf Raumtemperatur gebracht. Nach 16 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das überschüssige THF abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographische Reinigung gab 0,54 g (25%) eines 2:1-Gemisches der beiden Olefine **16** und **17**.

3-Methyl-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-all-trans-2,4,6-heptatrien (18) Nach dem gleichen Verfahren wie zur Herstellung von **16** angegeben wurde, konnten aus 0,67 g Allylisocyanid und 2,06 g Aldehyd **14** 1,10 g (48%) reines all-*trans* Olefin **18** gewonnen werden (bestimmt mittels GC. und NMR.).

β -Carotin (20). Zu einer Lösung von 5 ml Butyllithium (12,9% in Hexan) in 75 ml THF wurden bei -70° im Laufe von 10 Min. eine Lösung von 2,95 g all-*trans*-Retinylisocyanid (**10**) in 20 ml THF getropft. Zu dem dunkelvioletten Gemisch wurden dann 2,85 g all-*trans*-Retinal (**19**) in 20 ml THF zugegeben und 4 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch aus 150 ml Äther und 200 ml Wasser zerrieben und der kristalline Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 2,16 g reines β -Carotin, Smp. 178–181°. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert, und die vereinigten Extrakte eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Äther digeriert und die unlöslichen Kristalle (1,05 g) einer zweiten Fraktion von β -Carotin abfiltriert. Die Mutterlauge enthielt noch etwas β -Carotin (DC.), das aber nicht mehr kristallisiert werden konnte. Das so gewonnene β -Carotin stimmte in allen physikalischen Daten mit authentischem Material überein.

1-Phenyl-2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3-butadien (21 und 22). Zu einer Lösung von 2,03 g des Isocyanids **8** in 70 ml THF wurden bei -70° unter Argonatmosphäre 7,2 ml einer 9proz. Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft. Nach 5 Min. wurden 1,06 g Benzaldehyd in 30 ml THF zugegeben und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Nach 16 Std. Kochen unter Rückfluss wurde aufgearbeitet wie für **16** und **17** beschrieben. Es wurden 0,78 g (30%) eines 2:1-Gemisches der beiden Polyene **21** und **22** erhalten (GC/MS und NMR).

1-Phenyl-4-methyl-6-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3,5-hexatrien (25 und 24). a) *Isocyanid-Olefinierung*. Ausgehend von 2,29 g Isocyanid **9** und 1,06 g Benzaldehyd wurden nach derselben Methode wie für die Synthese von **21** und **22** angegeben, 1,06 g (36%) fast reines Olefin **25** erhalten. Gekoppelte GC/MS-Analyse zeigte, dass das Olefin **24** nur zu 3% im Reaktionsprodukt vorhanden war. Smp. (Rohprodukt) 77–79° (Literatur [10]: 79–81°). b) *Wittig-Reaktion*. Das Phosphoniumsalz **23** wurde in 70 ml THF suspendiert und bei 0° unter Argonatmosphäre mit 7,2 ml einer 9%igen Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Nach 10 Min. wurden 1,06 g Benzaldehyd zugetropft und das Gemisch 16 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und unlösliches Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt. Auf diese Weise wurden 2,37 g (81%) eines 1:2-Gemisches der beiden Olefine **25** und **26** erhalten.

4-[2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3-butadienyl]-5-methyl-oxazol (28). Ausgehend von 2,17 g Isocyanid **9** und 1,42 g Aldehyd **26** wurden nach derselben Methode wie für die Herstellung von **21** und **22** beschrieben, 0,72 g (26,5%) des Oxazols **28** als gelbes Öl erhalten. Es erwies sich gaschromatographisch als rein (*m/e* 271). IR. (flüssig): starke Banden bei 1521, 1112, 966, 932 cm^{-1} ; schwächere Banden bei 3132, 1638, 1570, 1071, 1028 cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): Singulette bei 7,77 (1H), 6,24 (2H), 6,08 (1H), 2,35 (3H), 2,30 (3H), 1,74 (3H) und 1,05 (6H) ppm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}$ (271,40) Ber. C 79,66 H 9,29 N 5,16% Gef C 79,15 H 9,17 N 4,86%

1,4-Diphenyl-trans-1,3-butadien (29). Ausgehend von 2,86 g Isocyanid **7** wurde nach derselben Methode wie für die Synthese von **21** und **22** 2,2 g (53%) rohes Butadien **29**, Smp. 147–150°, erhalten. Mittels GC/MS und NMR. konnte gezeigt werden, dass es sich um ein 95:5 Gemisch der beiden Isomeren **29** und **30** handelte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Maerker, Org. Reactions 14, 270 (1965); J. Reucroft & P.G. Sammes, Chem. Rev. 135 (1971).
- [2] U. Schöllkopf & F. Gerhart, Angew. Chem. 80, 842 (1968).
- [3] U. Schöllkopf & F. Gerhart, Tetrahedron Letters, 6231 (1968); D. Hoppe & U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 290 (1970).

- [4] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer & K. Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965).
 [5] F. Kienzle, *Helv.* 56, 1662 (1973).
 [6] U. Schöllkopf, F. Gerhart & R. Schröder, *Angew. Chem.*, 81, 701 (1969); D. Hoppe & U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 763, 1 (1972).
 [7] G. Wittig & U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* 87, 1318 (1954).
 [8] U. Schöllkopf & R. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 358 (1971).
 [9] F.S. Edmunds & R.A.W. Johnstone, *J. chem. Soc.* 1965, 2892.
 [10] R.N. McDonald & T.W. Campbell, *Org. Synth.* 40, 36 (1960).
 [11] H.M. Walborsky & G.E. Niznik, *J. Org. Chemistry* 37, 187 (1972).
 [12] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi & U. Schwietzer in «Carotenoids», O. Isler, Editor, Birkhäuser-Verlag Basel, 1971, Kapitel IV.
 [13] O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg & P. Zeller, *Deutsch. Pat. Nr.* 1017163 (*Chem. Abstr.* 53, 18982 (1959)).
 [14] H. Pommer, *Angew. Chem.* 72, 911 (1960).

165. Tieftemperaturbestrahlungen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen¹⁾

von Willi Sieber²⁾, Paul Gilgen, Stanislav Chaloupka,
 Hans-Jürgen Hansen^{*}) und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

^{*}) Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg

(8. V. 73)

Summary. 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirine (**4a**) in a matrix of 2,2-dimethylbutane/pentane 8:3 (DMBP) at -185° gave rise on irradiation with light of 250–350 nm to a new UV.-maximum at 350 nm (Fig. 1). We assign the dipole benzonitrildiphenylmethylide (**1a**) to this new maximum. Irradiation with monochromatic light of 366 nm destroyed this maximum and the initial absorption curve reappeared (Fig. 2). When the azirine **4a** was photolysed in DMBP at -185° in the presence of methyl trifluoroacetate (TFEM), the maximum at 350 nm was obtained again. This maximum vanished upon increasing the temperature to -160° . Through gas chromatography we were able to show that 5-methoxy-5-trifluormethyl-2,2,4-triphenyl-3-oxazoline (**6a**) was produced. **6a** was also obtained upon irradiation of **4a** at room temperature in the presence of TFEM (scheme 1 and table 1). Modification of the previously described experiment, in which the maximum at 350 nm was extinguished in the matrix due to irradiation at 366 nm gave, after warm up, almost no dipole adduct **6a** (table 1). From these experiments, an extinction coefficient of 17,000 for the 350 nm maximum of **1a**, was calculated. These experiments have shown that irradiation of triphenylazirine **4a** leads to the dipole **1a**, which can be reversed photochemically – but not thermally – into azirine **4a**. **1a** reacts at less than -160° with TFEM to give adduct **6a**. The results which were obtained with triphenylazirine **4a** could be correspondingly obtained with 2,3-diphenyl-2*H*-azirine **4b** (Fig. 3, scheme 2 and table 2). The dipole **1b** showed two UV.-maxima at 330 nm ($\epsilon = 17,500$) and 343 nm ($\epsilon = 21,000$). Later experiments established, that the two maxima belonged to a single dipole species.

The dipole **1c** obtained upon irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**4c**) in DMBP at -190° , appears to absorb in the same region as the azirine **4c**. The presence of the dipole **1c** was univocally established by low temperature trapping experiments with TFEM. The dipole **1a** showed no ESR.-spectrum characteristic for a triplet state. We assume therefore, that **1a** is in a singlet state. Photolysis of oxazolinone **7** at -190° in DMBP led to the dipole **1a** with loss of CO₂. **1a** recombines apparently in considerable amount with the CO₂ trapped in the matrix to

¹⁾ 27. Mitt. über Photoreaktionen; 26. Mitt. [1]; 25. Mitt. [2].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.