

- [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 CO_2 . **1a** recombines apparently in considerable amount with the CO_2 trapped in the matrix to

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

²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

5 ($R^1 = \text{Alkyl, Aryl, } R^2 = R^3 = \text{CF}_3$ [8])⁴⁾ ist bisher nur an relativ wenigen Beispielen gelungen.

Leicht zugänglich sind die Benzonitril-ylide **1** ($R^1 = \text{Aryl, } R^2, R^3 = \text{H, Methyl, Phenyl}$) durch die Photolyse der entsprechenden 3-Aryl-2*H*-azirine vom Typ **4** [1] [7]. Da die photochemische Umwandlung **4** → **1** in reinen Kohlenwasserstoffen und ohne



$R^2 = R^3 = \text{Ph}$	4a	1a
$R^2 = \text{Ph, } R^3 = \text{H}$	4b	1b
$R^2 = R^3 = \text{CH}_3$	4c	1c

Bildung von Nebenprodukten verläuft, kann sie gut spektroskopisch verfolgt werden. Im folgenden berichten wir über den direkten Nachweis der Benzonitril-ylide **1a-c** durch Bestrahlung der 3-Phenyl-2*H*-azirine **4a-c** bei -185 bis -190° .

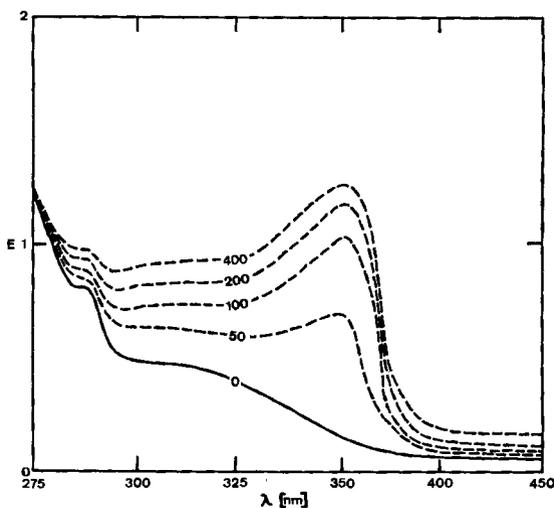
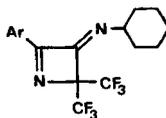


Fig. 1. UV.-Spektren nach Bestrahlung von **4a** in DMBP bei -185° mit polychromatischem Licht (250–350 nm) während 0, 50, 100, 200 bzw 400 Sek. (c der ursprünglichen Lösung = $1,75 \cdot 10^{-4} \text{M}$)

⁴⁾ Die bei der Thermolyse von Oxazaphospholen des Typs **5** resultierenden Nitril-ylide **1** reagieren mit Isonitrilen zu entsprechenden 1-Azetinen (**ii**), die photochemisch wiederum in das Nitril-ylid und das Isonitril zerfallen [8].



ii

Bei der polychromatischen Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 250–350 nm von **4a** in einer Glasmatrix von 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 (DMBP) bei -185° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Emission von 250 bis 580 nm) hinter einem Nickelsulfatfilter (durchlässig von 225–350 nm) beobachtet man im UV.-Spektrum der Probe das Entstehen eines neuen Maximums bei 350 ± 3 nm, das wir dem Nitril-ylid **1a** zuordnen (vgl. Fig. 1).

Bei Bestrahlungsdauern > 400 Sek. wird kein nennenswertes Anwachsen des Maximums bei 350 nm festgestellt. Dieses Maximum bleibt bei -185° über Stunden erhalten. Beim Erwärmen der Probe auf -160° (Erweichen der DMBP-Matrix) verschwindet das 350-nm-Maximum und man erhält fast unverändert den Kurvenverlauf der nicht bestrahlten Probe mit etwas geringerer Extinktion. Wie später gezeigt wird, tritt dabei aber keine Rückumwandlung in **4a** ein⁵⁾.

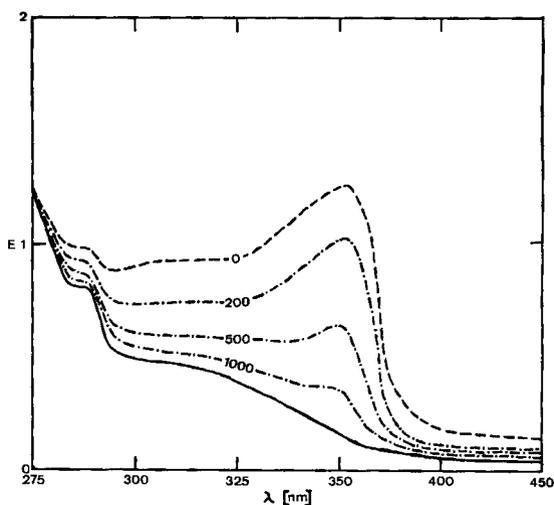


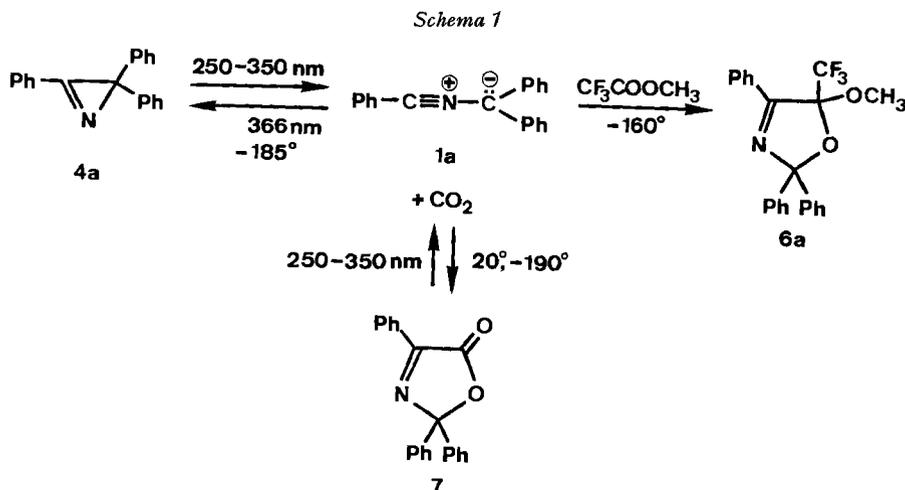
Fig. 2. UV.-Spektren von **4a** (c der ursprünglichen Lösung $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in DMBP bei -185° vor der Bestrahlung (—) und nach 200 Sek. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 250–350 nm (---). UV.-Spektren nach anschließender Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 ± 2 nm nach 200, 500 und 1000 Sek. (-.-.)

In der unveränderten DMBP-Matrix, d. h. bei -185° , wird das 350-nm-Maximum durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 366 ± 2 nm zum Verschwinden gebracht (Fig. 2).

Um zu zeigen, dass aus **4a** beim Bestrahlen mit 250–350-nm-Licht tatsächlich Benzonitril-diphenylmethylid (**1a**) gebildet wird, das photochemisch, nicht aber thermisch, in **4a** zurückverwandelt werden kann, wurden folgende Versuche ausgeführt.

⁵⁾ Es ist bekannt, dass 3-Phenyl-2H-azirine beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge > 300 nm Dimere bilden, die durch [2+3]-dipolare Reaktion des entsprechenden Benzonitril-ylids mit unverändertem 3-Phenyl-2H-azirin entstehen [1] [7]. Ob unter den in dieser Arbeit angewendeten Versuchsbedingungen (c des Azirins $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Licht der Wellenlänge 250–350 nm) solche Dimerisierungen noch auftreten, wurde bisher nicht untersucht.

Wie andere 3-Phenyl-2*H*-azirine reagiert auch das 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**4a**) beim Bestrahlen ($\lambda > 300$ nm) in Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester (TFEM) zu einem 3-Oxazolin⁶⁾; aus **4a** entsteht dabei 5-Methoxy-5-trifluormethyl-2,2,4-triphenyl-3-oxazolin (**6a**) (Schema 1).



Man bestrahlte zwei Lösungen von **4a** (A und B) in DMBP (*c* der ursprünglichen Lösung $1,75 \cdot 10^{-4}$ M) bei -185° mit 250–350-nm-Licht, wobei die Lösung B in bezug auf **4a** einen neunfachen molaren Überschuss von TFEM als Dipolarophil enthielt. Nach 200 Sek. Bestrahlung (Versuch I, Tab. 1) zeigten beide Proben bei -185° das 350-nm-Maximum mit der gleichen Intensität. Erwärmte man nun A und B auf -160° so verschwand das 350-nm-Maximum. Die beiden Lösungen wurden nach dem Auftauen mit Tricosan als Standard quantitativ gas-chromatographisch analysiert. In der Lösung A waren demnach noch 64,2% **4a**⁷⁾, in der Lösung B noch 65,3% enthalten. Zusätzlich enthielt die Lösung B 34,2% des Cycloadduktes **6a**. Diese Materialbilanz (**4a** + **6a** = 99,5%) zeigt, dass das gebildete Nitril-ylid **1a** quantitativ mit TFEM reagierte.

Es wurde also in Versuch I nur ein Umsatz von ca. 35% an **4a** erzielt. Aus Fig. 1 folgt, dass eine längere Bestrahlung die Intensität des 350-nm-Maximums nur mehr geringfügig anhebt. Aus diesen Versuchen kann man vermuten, dass sich bei der Bestrahlung von **4a** mit 250–350 nm-Licht ein photostationäres Gleichgewicht zwischen **1a** und **4a** ausbildet, das auf der Seite des Azirins **4a** liegt. Um einen höheren Umsatz an **4a** zu erzielen, wurden die 200 Sek. Bestrahlung bei -185° und das nachfolgende Erwärmen auf -160° mit der Lösung A und B fünfmal wiederholt (Versuch

⁶⁾ Über die photochemische Umsetzung von 3-Aryl-2*H*-azirinen mit α -Halogencarbonsäure- und anderen aktivierten Estern wird noch ausführlich berichtet (*P. Gilgen*, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich; vgl. [5]).

⁷⁾ Gas-chromatographisch liessen sich die thermisch gebildeten Folgeprodukte von **1a** (z.B. das Dimere⁶⁾) nicht nachweisen. Es traten 2 sehr kleine Pike (1–2% bezogen auf eingesetztes **4a**) mit wesentlich geringerer Retentionszeit als **4a** auf, die aber weder Benzonitril, Benzaldehyd, Diphenylmethan noch Tetraphenyläthylen darstellten.

II, Tab. 1). In der Lösung B betrug nun die Ausbeute an **6a** 85,4%. In Lösung A waren noch 20,2%, in Lösung B noch 16,8% **4a** enthalten.

Wurden nach 200 Sek. polychromatischer Bestrahlung die Proben A und B weiterhin bei -185° während 1000 Sek. nun mit dem 366-nm-Licht monochromatisch bestrahlt und anschliessend aufgetaut, so zeigte die gas-chromatographische Analyse der Lösungen A und B, dass in beiden Fällen ca. 50% des durch das 250–350-nm-Licht ursprünglich gebildeten Nitril-ylids **1a** bei der langwelligen Bestrahlung in das Azirin **4a** zurückverwandelt worden war (Versuch III, Tab. 1). Dieser Effekt wird bei einer fünfmaligen Wiederholung des Bestrahlungsversuches III noch verstärkt angezeigt (Versuch IV, Tab. 1). Im Vergleich zu Versuch II sind auch dieses Mal etwa 50% des gebildeten Dipols **1a** in das Azirin **4a** photochemisch zurückverwandelt worden.

Tabelle 1. Gas-chromatographische Analyse der Tieftemperaturbestrahlungen von **4a** bei -185° in DMBP

Bestrahlungsart (-185° , DMBP-Matrix)		Lösung A 4a $1,75 \cdot 10^{-4}M$	Lösung B 4a $1,75 \cdot 10^{-4}M$ TFEM $15,6 \cdot 10^{-4}M$			
		4a %	4a %	6a %	4a+6a %	
I	200 Sek. $\Delta -160^\circ$	250–350 nm	64,2	65,3	34,2	99,5
II	fünfmal: 200 Sek. $\Delta -160^\circ$	250–350 nm	20,2	16,8	85,4	102,2
III	200 Sek. 1000 Sek. $\Delta -160^\circ$	250–350 nm 366 nm	80,9	82,3	19,1	101,4
IV	fünfmal: 200 Sek. 1000 Sek. $\Delta -160^\circ$	250–350 nm 366 nm	44,3	42,4	56,0	98,4

Die Übereinstimmung der **4a**-Prozentgehalte der Lösung A mit denen der Lösung B in allen 4 Experimenten (Versuche I–IV) zeigt, dass der photochemisch gebildete Dipol **1a** thermisch *nicht* in das Ausgangsazirin **4a** zurückreagiert. Bei den Versuchen I–IV wurden die Extinktionen des 350-nm-Maximums des Dipols **1a** gemessen. Da wie erwähnt **1a** quantitativ mit TFEM reagiert, ist die in den Versuchen bestimmte Konzentration von **6a** gleich der des Dipols **1a** in der noch nicht aufgetauten Lösung. Unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion von DMBP beim Abkühlen auf -185° und der Restabsorption des Azirins **4a** lässt sich für das 350-nm-Maximum von **1a** ein ϵ von 16900 ± 1200 bestimmen.

Der Nachweis der photochemischen Reversibilität der Ringöffnung von 3-Phenyl-2H-azirinen stellt einen neuartigen Befund dar. Um ihn zu erhärten, wurden weitere Experimente ausgeführt. Bestrahlung von **4a** in Benzol hinter Pyrex unter Durchleiten von Kohlendioxid gab das kristalline 2,2,4-Triphenyl-3-oxazolin-5-on (**7**), das

im exp. Teil näher charakterisiert ist (vgl. auch [9]). **7** zersetzt sich bei etwa 125° und lässt sich deshalb gas-chromatographisch nicht analysieren. **4a** entsteht dabei nicht (GC.-Evidenz).

Bestrahlung des Oxazolinons **7**, das vollkommen frei von 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**4a**) war, in DMBP bei –190° mit dem 250–350-nm-Licht während 200 Sek. führte wiederum zum 350-nm-Maximum von **1a**, das diesmal aber nur von sehr geringer Intensität war. Nach 1000 Sek. Bestrahlung dieser Probe mit 366-nm-Licht bei –190° liessen sich in der aufgetauten Probe gas-chromatographisch in bezug auf Tricosan als Standard 0,6 ± 0,1% 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**4a**) eindeutig nachweisen. Bei fünfmaliger polychromatischer Bestrahlung von **7** (jeweils 200 Sek.) bei –190° in Gegenwart eines zehnfachen molaren Überschusses von TFEM und anschliessendem Erwärmen auf –160° bildeten sich 2,43 ± 0,04% **6a** und 0,07 ± 0,04% **4a**. Bestrahle man die DMBP-Lösung von **7** bei Raumtemperatur mit dem 250–350-nm-Licht in Gegenwart von TFEM, so erhielt man maximal 42% **6a** nach 32 Sek. Bestrahlungsdauer⁸⁾ (Schema 1).

Es ist bekannt, dass Oxazolinone vom Typ **7** bei Bestrahlung bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Kohlendioxid die entsprechenden Nitril-ylide zurückbilden, die durch andere Dipolarophile abgefangen werden können [5]. Selbst in der DMBP-Matrix bei –190° findet diese Reaktion statt; die geringe Bildung von **1a** ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich in der Matrix Nitril-ylid/Kohlendioxid-Paare bilden, die selbst bei –190° wieder zu **7** zurückreagieren. Nur ein kleiner Teil dieser Paare führt zum «freien» Nitrilylid **1a**, das photochemisch in das 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**4a**) bzw. thermisch beim Erwärmen mit TFEM zu **6a** abreagiert.

Die Resultate mit 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**4a**) liessen sich mit dem 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**4b**) bestätigen. Bei der Bestrahlung des letzteren mit 250–350-

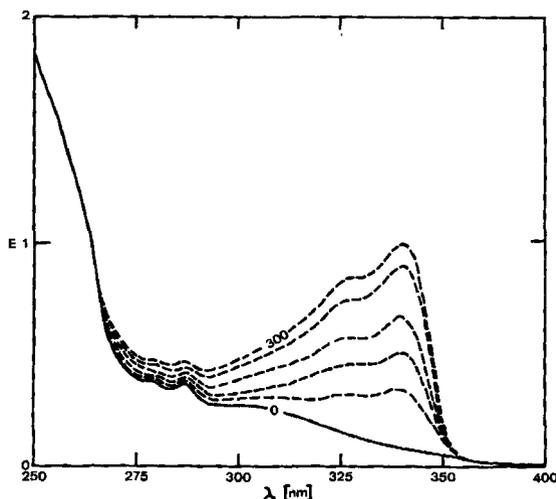


Fig. 3. Spektren nach Bestrahlung von **4b** in DMBP bei –190° mit 250–350-nm-Licht während 0, 25, 50, 100, 200 bzw. 300 Sek.

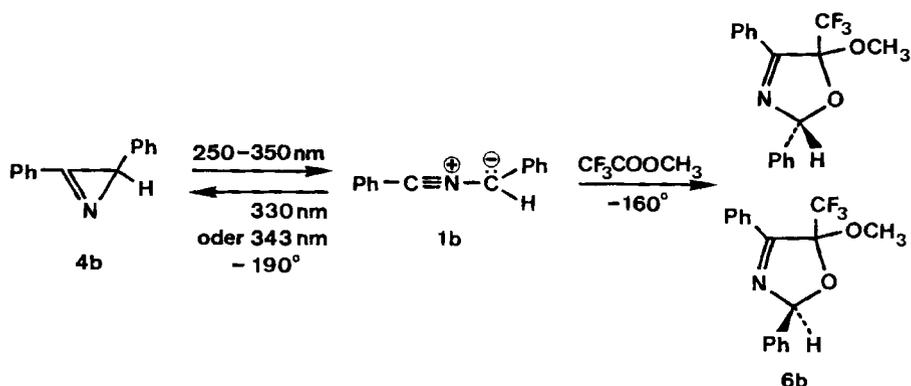
(*c* der ursprünglichen Lösung $2,00 \cdot 10^{-4}$ M)

⁸⁾ Bei längerer Bestrahlung wird **6a** zerstört.

nm-Licht in DMBP bei -190° erhielt man das in Fig. 3 wiedergegebene Spektrum mit zwei neuen Maxima bei 330 ± 3 und 343 ± 3 nm.

Wie bei den Bestrahlungsversuchen mit **4a** verschwanden diese Maxima beim Erwärmen auf -160° ⁵⁾ bzw. bei der Bestrahlung bei -190° mit Licht der Wellenlängen 330 ± 2 oder 343 ± 2 nm. Wurde in Gegenwart von TFEM aufgewärmt, so erhielt man die beiden diastereoisomeren Cycloaddukte **6b**⁶⁾ (Schema 2).

Schema 2



Die relative Konfiguration dieser 3-Oxazoline **6b** ist noch nicht bekannt. Das Isomere mit kleinerer gas-chromatographischer Retentionszeit wird in Tab. 2 mit A, das andere mit B bezeichnet. Diese Tab. 2 enthält die Bestrahlungs- und Abfangergebnisse mit dem Azirin **4b**, dessen photochemische Ringöffnung ebenfalls reversibel ist.

Tabelle 2. Gas-chromatographische Analyse der Tieftemperaturbestrahlungsprodukte von **4b**. Konzentration der ursprünglichen DMBP-Lösung an **4b** $2,00 \cdot 10^{-4}$ M und an TFEM $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Bestrahlungsart (-190° , DMBP-Matrix)		4b %	6b % Isomere		
			A	B	A+B
I	200 Sek. 250–350 nm	82,2	7,7	8,7	16,5
II	200 Sek. 250–350 nm	90,2	3,8	4,3	8,1
	500 Sek. 330 nm				
III	200 Sek. 250–350 nm	91,4	2,6	2,9	5,5
	500 Sek. 343 nm				

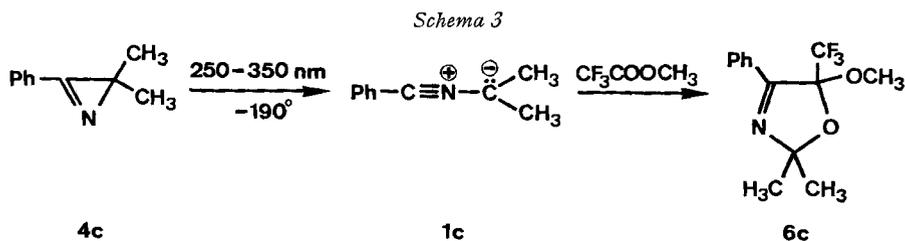
Aus den Werten der Tab. 2 lässt sich für das 330-nm-Maximum des Dipols **1b** ein ϵ von 17500 ± 1200 und für das 343-nm-Maximum ein ϵ von 21.000 ± 1500 bestimmen.

Es ist auffällig, dass der Dipol **1a** aus dem Azirin **4a** im langwelligen Bereich nur ein Maximum zeigt, während für den Dipol **1b** aus **4b** zwei Maxima beobachtet werden. Wir haben die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die zwei Maxima auf

die Existenz zweier stereoisomerer oder eingefrorener konformerer Formen des Dipols **1b** zurückzuführen sind⁹⁾.

Die nachfolgenden Versuche zeigen jedoch, dass die zwei Maxima von **1b** von einer einzigen Spezies herrühren. Wurde **4b** polychromatisch bei -190° in DMBP mit 250–350-nm-Licht bestrahlt, und das Verhältnis der Extinktionswerte des entstehenden **1b** bei 330 und 343 nm (E_{330}/E_{343}) nach verschiedener Bestrahlungsdauer bestimmt (aus 7 UV.-Spektren im Zeitintervall von 0–200 Sek.), so zeigte sich, dass das Verhältnis unabhängig von der Bestrahlungsdauer ist (Korrelationskoeffizient $k = 0,9990$). Ebenfalls unabhängig ist das Verhältnis der 330 und 343 nm-Extinktionswerte, wenn man **1b** das eine Mal bei 330 ± 2 nm und das andere Mal bei 343 ± 2 nm bestrahlt, wobei die Extinktionen der beiden Maxima unter Rückbildung von **4b** abnehmen (je 7 UV.-Spektren nach Bestrahlungsdauern 0–200 Sek.; $k = 0,9998$ bzw. $0,9997$). Bei allen drei Bestrahlungen war E_{330}/E_{343} gleich gross, nämlich $0,730 \pm 0,005$. Würden die 300 nm- und 343 nm-Maxima von zwei verschiedenen **1b**-Dipolspezies stammen, so hätte man bei den drei Bestrahlungen ungleiche und zeitabhängige Extinktionsverhältnisse erwarten müssen.

Bei der Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**4c**) in DMBP bei -190° mit dem 250–350-nm-Licht konnte oberhalb 255 nm kein neu auftretendes Maximum, das die Bildung des Dipols **1c** angezeigt hätte, beobachtet werden. Dass aber auch in diesem Falle **1c** entsteht, ergibt sich aus der Bestrahlung während 32 Sek. von **4c** in DMBP (*c* der ursprünglichen Lösung $2,00 \cdot 10^{-4} M$) bei -190° in Gegenwart eines zehnfachen molaren Überschusses von TFEM. Nach dem Aufwärmen erhielt man das Cycloaddukt **6c** in 7,1% Ausbeute. Führt man die gleiche Bestrahlung in flüssigem Medium bei -100° bzw. 22° durch, so konnte die Bildung von 13,4 bzw. 26,6% Addukt **6c** gas-chromatographisch nachgewiesen werden (Schema 3).

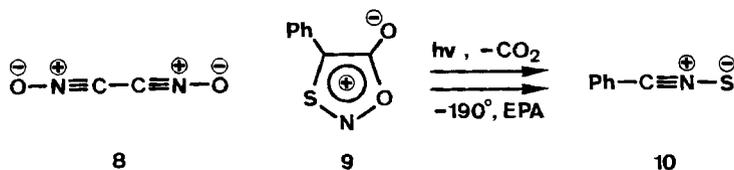


Es ist anzunehmen, dass der Dipol **1c**, der an C(2) anstelle von Phenyl- zwei Methylgruppen trägt, kürzerwellig absorbiert als die Dipole **1a** und **1b**. So ist es möglich, dass das langwelligste Maximum von **1c** in Gegenwart von nicht umgesetztem Azirin **4c** unter den langwelligsten Auslauf von dessen $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei 277 bzw. 285 nm zu liegen kommt.

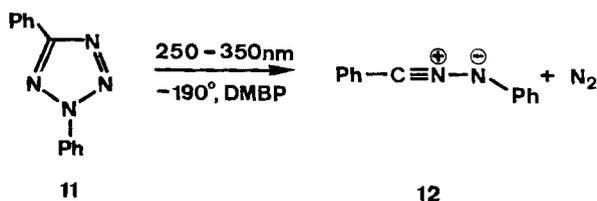
Über die Elektronenspektren von Dipolen, die den Nitrilyliden **1a–1c** vergleichbar sind, wie den Nitril-oxiden und Nitril-iminen, ist wenig bekannt. Für das wenig beständige Dicyan-di-N-oxid (**8**) wurden in Hexan bei 0° Maxima bei 312 ($\epsilon \approx 8000$), 288 (10000) und 256 nm (8000) beobachtet [11]. Bei der Bestrahlung von 4-Phenyl-1,3,2-oxathiazolylio-5-oxid (**9**) in einem Glas aus Äther/Isopentan/Äthanol 5:5:2

⁹⁾ Bezüglich der Struktur von Dipolen vgl. [3] [10].

(EPA) bei -185° treten neue Absorptionsbanden bei 335 ($\epsilon \sim 3000\text{--}10000$), 313, 295 und 240 nm auf, die dem Benzonitril-sulfid **10** zugeschrieben werden [12]. Die langwelligen Maxima der Dipole **8** und **10** entsprechen ihrer Lage und Extinktion nach ungefähr denen der Dipole **1a** und **1b**.



Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Bestrahlung (500 Sek.) von 2,5-Diphenyltetrazol (**11**) in DMBP bei -190° mit 250–350-nm-Licht das Auftreten eines neuen Maximums bei 372 ± 3 nm beobachtet wird. Aus Analogiegründen kann angenommen werden, dass dieses Maximum vom Benzonitrilphenyl-imin-Dipol **12** stammt¹⁰).



Über die Multiplizität der bei der Bestrahlung von **4a–c** gebildeten Dipole **1a–c** ist noch nichts bekannt⁹). Da sich ein Triplettgrundzustand durch sein typisches ESR.-Signal nachweisen lassen müsste, wurden Lösungen von **4a** verschiedener Konzentration ($2 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , 10^{-5} M) in DMBP bei -196° im Messkopf eines ESR.-Spektrometers mit einer Xe-Hg-Lampe (*Hanovia 977-B*, 1 kW, Nickel-sulfatfilter) bestrahlt. Während der Bestrahlung konnte kein für einen Triplettzustand charakteristisches Spektrum beobachtet werden, obwohl die Versuchsanordnung unter denselben Bedingungen den Nachweis des Triplettzustands von Naphthalin an 10^{-6} bis 10^{-8} molaren Lösungen in DMBP bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte und **1a** bei den Bestrahlungen von **4a** in ähnlicher Konzentration auftreten sollte. **1a** kann damit als Triplett nur dann vorliegen, wenn die Linien seines ESR.-Spektrums aussergewöhnlich breit und deshalb nicht nachweisbar sind. Ein Singulettgrundzustand scheint uns jedoch wahrscheinlicher und mit der Formulierung von **1a** als Dipol verträglich, in dem ein energetisch höchstes σ - (oder n -) Orbital an einem der beiden Kohlenstoffatome des Nitrilylid-systems durch zwei Elektronen besetzt ist.

Unsere Experimente bei tiefen Temperaturen mit den 2*H*-Azirinen **4a–c** haben in direkter Weise gezeigt, dass bei deren Bestrahlung reaktive Spezies (die Nitrilylide **1a–c**) entstehen, die im Falle von **1a** und **1b** durch Maxima in der 330–350-nm-Region charakterisiert sind. Durch Bestrahlung, nicht aber thermisch, lassen sich die Nitrilylide wieder in die 2*H*-Azirine zurückverwandeln. Höchst bemerkenswert

¹⁰) Über weitere Tieftemperaturexperimente mit substituierten 2,5-Diphenyl-tetrazolen soll noch ausführlich berichtet werden.

ist die Beobachtung, dass die Nitril-ylide aus den 2*H*-Azirinen **4a–c** – eindeutig und direkt nachgewiesen für die Nitrilylide **1a** und **1b** – mit dem Dipolarophil Trifluoressigsäuremethylester (und wahrscheinlich auch Kohlendioxid) thermisch schon bei Temperaturen um -160° (oder tiefer), und wie bei Raumtemperatur regiospezifisch, sehr rasch zu den [2 + 3]-Cycloaddukten **6a–c** bzw. **7** abreagieren¹¹⁾.

Wir danken Herrn Prof. *H. Fischer* und Herrn Dipl.-Ing. *H. Itzel*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, sehr für den ESR.-Beitrag. Ferner danken wir Herrn Dipl.-Ing. HTL *K. Hochreutener* und Herrn *H. Strolz* für die Anfertigung der Apparaturen für Tieftemperaturbestrahlungen, Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *K. Grob* für Ratschläge bei der Gas-chromatographie, Herrn *H. Frohofer* und seiner Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen vgl. [2].

1. Tieftemperaturbestrahlungen. – Die verwendete Apparatur wird in der geplanten Dissertation von *W. Sieber*, Universität Zürich, ausführlich beschrieben. Als Strahlungsquellen dienten eine Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 (*Philips*) mit Nickelsulfat/Kobaltsulfat-Filter [13] (transparent von 225 bis 350 nm) oder eine Quecksilberhochdrucklampe SP 900 (*Philips*) mit einem Gittermonochromator (konstruiert vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich). Die Proben wurden in einer Invarstahl-Zelle mit Suprasilfenstern mittels flüssigem Stickstoff abgekühlt und in einem UNICAM SP 800 UV.-Spektrophotometer vermessen. Die Temperaturmessungen erfolgten mit Kupfer/Konstantan-Thermoelementen. Die gas-chromatographischen Analysen wurden mit einem *C. Erba*-Gerät, Modell Fractovap GI (FID) mit Septumspülung [14] an einer Glaskapillarkolonne (SF 96, 15 m, \varnothing 0,34 mm) nach *Grob* [15] durchgeführt. Für die quantitative Auswertung wurden mit **4a** und **7** Tricosan, mit **4b** Octadecan und mit **4c** Dodecan als interne Standards verwendet.

2. 2,2,3-Triphenyl-2H-azirin (4a). – 2.1. *Diphenylacetophenonoxim-p-nitrobenzoat* (vgl. [16]): 3,87 g (0,01 mol) Diphenylacetophenonoxim (hergestellt aus Diphenylacetophenon nach [17], welches aus Diphenylchloracetylchlorid (vgl. [18]) nach [19] gewonnen wurde) löste man in 55 g Pyridin. Zu der auf -8° abgekühlten Lösung wurden 3,72 g (0,02 mol) *p*-Nitrobenzoylchlorid gegeben und 2 Std. geführt. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend auf Eis gegossen und mit Benzol extrahiert. Die Benzolphase wurde mit 2*N* Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und wie üblich im Vakuum eingedampft. Umkristallisation aus Äther gab Kristalle vom Smp. 129–129,6°; Ausbeute 3,42 g (78%). IR. (KBr): 1754 (C=O). NMR. (60 MHz, CDCl₃): 8,05–6,90 (*m*; 19 arom. H); 5,85 (*s*; 1 benzyl. H).
C₂₇H₂₀N₂O₄ (436,45) Ber. C 74,30 H 4,62 N 6,42% Gef. C 74,42 H 4,58 N 6,65%

2.2. 500 mg (1,15 mmol) des voranstehend beschriebenen *p*-Nitrobenzoates¹²⁾ wurden in 5 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und dazu eine Lösung von 350 mg (2,86 mmol) Kalium-*t*-butylat in 5 ml DMSO bei Raumtemperatur getropft und anschliessend weitere 0,5 Std. geführt. Dann wurde mit 20 ml Wasser versetzt und mehrfach mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten Ätherphasen erhielt man 128 mg Rohprodukt, das aus Hexan umkristallisiert wurde; Smp. 104,3–104,6°. Ausbeute an reinem **4a** 105 mg (30%). UV. (Alkohol): λ_{max} . 250 ($\epsilon = 24\,500$), Schulter 285 (1400), 310 (1100). IR. (KBr): 1735 ($>C=N-$). NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,95–7,85 (*m*; 2 arom. H); 7,57–7,41 (*m*; 3 arom. H); 7,30–7,10 (*m*; 10 arom. H). MS. (70 eV): 269 (*M*⁺, 70%), 190 (1), 165 (100), 139 (5), 115 (3), 103 (4), 76 (3), 63 (3).
C₂₀H₁₅N (269,34) Ber. C 89,18 H 5,61 N 5,20% Gef. C 89,45 H 5,87 N 5,48%

3. 2,2,4-Triphenyl-3-oxazolin-5-on (7). – 300 mg (1,1 mmol) des Triphenylazirins **4a** wurden in 300 ml Benzol, durch das über eine Fritte Kohlendioxid geleitet wurde, mit einer

¹¹⁾ Weitere Tieftemperaturexperimente mit anderen Dipolen und Dipolarophilen sind geplant.

¹²⁾ Bei der Umsetzung grösserer Mengen bereitete die Aufarbeitung der Ansätze Schwierigkeiten.

Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150, Hanau) mit Solidexmantel 20 Min. lang bestrahlt. Die gelb gefärbte Lösung wurde danach 3mal über Kieselgel filtriert (Pentan/Benzol 7:3). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Hexan/Benzol umkristallisiert; Smp. von **7** 123–126° (Zersetzung unter CO₂-Abspaltung); Ausbeute 107 mg (31%). UV. (Alkohol): λ_{max} . 267 ($\epsilon = 14100$), Schultern 271 (13800), 261 (12300), λ_{min} . 236 (3700). IR. (CHCl₃): 1788 (C=O, 5-Ringlacton). NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 8,6–8,3 (*m*; 2 arom. H); 7,7–7,2 (*m*; 13 arom. H). MS. (70 eV): 313 (*M*⁺, 3%), 269 (100), 190 (5), 165 (45), 135 (9), 105 (8), 77 (9), 44 (10).

C₂₁H₁₅NO₂ (313,35) Ber. C 80,49 H 4,82% Gef. C 80,61 H 4,87%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Pure & Appl. Chem.* **33**, 339 (1973).
- [2] W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 3005 (1972).
- [3] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604, 702, 742 (1963); *idem* *J. org. Chemistry* **33**, 2291 (1968); R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer in S. Patai, *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, New York 1964.
- [4] R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm, R. Raab & K. Bunge, *Chem. Ber.* **105**, 1258 (1972) und dort zitierte Literatur; K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H.-J. Sturm, *ibid.* **105**, 1307 (1972); R. Huisgen, R. Sustmann & K. Bunge, *ibid.* **105**, 1324 (1972).
- [5] H. Schmid, *Chimia* **27**, 172 (1973).
- [6] W. Steglich, P. Gruber, H.-J. Heininger & F. Kneidl, *Chem. Ber.* **104**, 3816 (1971).
- [7] A. Padwa, M. Dharam, J. Smolanoff & S. I. Wetmore jr., *Pure & Appl. Chem.* **33**, 269 (1973).
- [8] K. Burger, W. Thenn & E. Müller, *Angew. Chem.* **85**, 149 (1973); K. Burger, K. Einhellig, G. Süß & A. Gieren, *ibid.* **85**, 169 (1973) und dort zitierte Literatur; K. Burger, J. Fehn & E. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 1 (1973).
- [9] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 745 (1972); B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *ibid.* **55**, 916 (1972).
- [10] R. G. Weiss, *Tetrahedron* **27**, 271 (1971); vgl. auch P. G. Gassman, *Accounts chem. Res.* **3**, 26 (1970).
- [11] C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean & H.-D. Frommelt, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 191 (1965); vgl. auch C. Grundmann in S. Rappoport, *Nitrile Oxides*, *The Chemistry of the Cyano Group*, Interscience Publishers, New York 1970, S. 791–851; C. Grundmann & P. Grünanger, *The Nitrile Oxides*, Springer Verlag, New York 1971.
- [12] A. Holm, N. Harrit, K. Beechgard, O. Buchardt & S. E. Harnung, *Chem. Commun.* **1972**, 1125.
- [13] M. Kasha, *J. optic. Soc. America* **38**, 929 (1948).
- [14] K. Grob, *Chromatographia* **5**, 3 (1972).
- [15] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [16] H. P. Fischer & A. C. Grob, *Helv.* **45**, 2528 (1962).
- [17] E. P. Kohler, *J. Amer. chem. Soc.* **36**, 177 (1906).
- [18] H. Bickel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 1539 (1889).
- [19] J. S. W. Boyle, A. McKenzie, W. Mitchell, *J. chem. Soc.* **119**, 113 (1921).