

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* 56, 1985 (1973).
- [2] C. Ganter, *Chimia* 27, 19 (1973).
- [3] A. C. Cope, B. S. Fisher, W. Funke, J. M. McIntosh & M. A. McKervey, *J. org. Chemistry* 34, 2231 (1969).
- [4] J. M. Patterson, J. Brasch & P. Drenchko, *J. org. Chemistry* 27, 1652 (1962).
- [5] G. Ciamician & P. Silber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2750 (1893); *idem*, *Gazz. chim. ital.* 24I, 135 (1894).
- [6] W. A. C. Brown, G. Eglinton, J. Martin, W. Parker & G. A. Sim, *Proc. chem. Soc.* 1964, 57; G. Eglinton, J. Martin & W. Parker, *J. chem. Soc.* 1965, 1243.
- [7] C. F. Hammer, S. R. Heller & J. H. Craig, *Tetrahedron* 28, 239 (1972).
- [8] R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* 56, 1962 (1973).
- [9] K. Wicher, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 55, 2744 (1972).
- [10] N. Wigger & C. Ganter, *Helv.* 55, 2769 (1972).
- [11] N. Wigger, N. Stücheli, H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 55, 2791 (1972).
- [12] C. Ganter & N. Wigger, *Helv.* 55, 481 (1972).

207. Photoinduzierte Cycloadditionen von 3-Benzyl-2H-azirin¹⁾

von Alexander Orahovats, Barry Jackson, Heinz Helmgartner und Hans Schmid

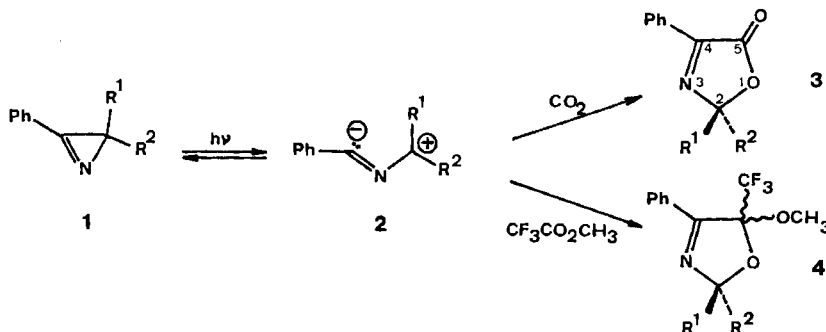
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(26. VI. 73)

Summary. Irradiation of 2-azido-3-phenyl-propene (5) in pentane or benzene solution with a high pressure lamp (pyrex filter) yields 3-benzyl-2H-azirin (6), which on further irradiation behind quartz or vycor in the presence of trifluoroacetic acid methylester or carbon dioxide yields 4-benzyl-5-methoxy-5-trifluoromethyl-3-oxazolin (8) and 4-benzyl-3-oxazolin-5-one (9), respectively (scheme 2). A small amount of 3-phenylacetonitrile is also formed.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass 3-Phenyl-2H-azirine 1 photolytisch in Benzonitril-methyldipole 2 übergehen, die mit aktivierten C,C- und C,X- (X = N,O,S) Doppel- oder Dreifachbindungen in guter Ausbeute und im allgemeinen regio-spezifisch zu fünfgliedrigen Heterocyclen reagieren (vgl. die zusammenfassenden Ar-

Scheme 1



¹⁾ 28. Mitt. über Photoreaktionen; 27. Mitt. [1].

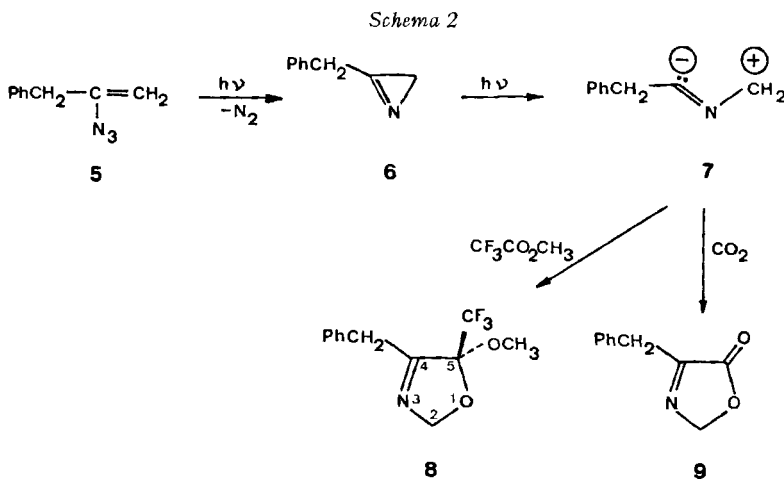
tikel [2] [3] [4]). In Schema 1 sind zwei Beispiele angegeben. Das Benzonitril-diphenylmethylid (**2**, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$) konnte kürzlich durch Tieftemperaturphotolyse direkt nachgewiesen werden [1].

Es erhob sich nun die Frage, ob auch 3-Alkyl-2*H*-azirine eine ähnliche Photoreaktion eingehen. Als ersten Vertreter dieser Reihe haben wir das 3-Benzyl-2*H*-azirin (**6**) studiert. Wegen der Unbeständigkeit dieses Azirins [5] wurde es *in situ* durch Bestrahlung von 2-Azido-3-phenyl-propen (**5**) mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter Pyrex oder Quarz hergestellt.

3-Phenyl-2*H*-azirin (**1**, $R^1 = R^2 = \text{H}$) zeigt in Alkohol ein UV.-Maximum bei 246 nm ($\epsilon = 13500$) und eine Schulter bei 280 nm ($\epsilon \approx 1740$) [6]; die langwellige Absorption ist dem n, π^* -Übergang zuzuschreiben [2] [7]. Alle Bestrahlungen von 3-Aryl-2*H*-azirinen **1** werden deshalb hinter Pyrex (durchlässig ab *ca.* 290 nm) ausgeführt.

3-Benzyl-2*H*-azirin (**6**) weist in Alkohol ein UV.-Maximum bei 266 nm ($\epsilon = 3380$) auf. Da Benzylamin bei 265 nm ($\epsilon = 180$) absorbiert [8], ist es ungewiss, ob die Absorption von **6** auf einen n, π^* -Übergang zurückzuführen ist. Bei 300 nm zeigt **1** ($R^1 = R^2 = \text{H}$) noch $\epsilon \approx 95$; für **6** ist $\epsilon \approx 95$.

Nach 3stdg. Bestrahlung von **6** hinter Pyrex in Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester – ein sehr reaktives Dipolarophil gegenüber Benzonitril-methyliden [9] – wurde kein [3 + 2]-Cycloaddukt erhalten. Die photochemische Generierung des Phenylacetonitril-methylids (**7**) gelang hingegen durch Bestrahlung entweder des Azids **5** oder des daraus zunächst gebildeten Azirins **6** mit einer Hochdrucklampe hinter Quarz oder Vycor. So gab **5** mit Trifluoressigsäure-methylester bei Bestrahlung in Pentan bei -95° bis -100° in *ca.* 60proz. Ausbeute 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**8**) von Smp. 38–39°. Die Zuordnung dieser Struktur für das Photoprodukt (und nicht der des isomeren 2-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-2-oxazolins) beruht in erster Linie auf der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen an C(2) ($\delta = 5,50$ ppm) im NMR.-Spektrum (CCl_4). Vergleichsweise sei erwähnt, dass die Protonen an C(2) der Verbindung **4** bei 5,82 und 5,62 ppm absorbieren [9]. In *ca.* 3–4% wurde neben **8** 3-Phenylpropionitril isoliert.



Beim Bestrahlen des Azids **5** in benzolischer Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxid bei Raumtemperatur erhielt man neben ca. 5% 3-Phenylpropionitril in 40proz. Ausbeute 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (**9**) vom Smp. 72,5–73°. Die Konstitution des CO₂-Additionsproduktes folgt aus Analysen und den spektralen Daten. Im IR.-Spektrum wird die C, O-Doppelbindung des 5-Ringlactons bei 1795 cm⁻¹ (1790 cm⁻¹)²⁾ und die C, N-Doppelbindung bei 1650 cm⁻¹ (1620 cm⁻¹)²⁾ registriert. Im NMR.-Spektrum von **9** erscheinen die Protonen an C(2) bei 5,65 ppm (5,82 ppm)²⁾.

Zusammenfassend ergibt sich, dass auch 3-Benzyl-2*H*-azirin (**6**) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 290$ nm zum Phenylacetonitril-methyld (**7**) geöffnet wird, das mit den C, O-Doppelbindungen von Trifluoressigsäure-methylester und Kohlendioxid mit derselben Regiospezifität wie die 3-Phenyl-2*H*-azirine **1** [3 + 2]-Cycloadditionen zu den Heterocyclen **8** bzw. **9** eingeht. Die Ausbeuten sind in den beiden untersuchten Fällen zufriedenstellend³⁾.

Wie erwähnt wird als Nebenprodukt bei den Bestrahlungsversuchen 3-Phenylpropionitril gebildet. Dieses Nitril entsteht in ca. 3–4% bei der vollständigen Photolyse des Azids **5** in Cyclohexan mit einer Hochdrucklampe hinter Pyrex. Wird diese Lösung anschliessend hinter Quarz weiterbestrahlt, so erhöht sich die Ausbeute an 3-Phenylpropionitril auf ca. 7%. Ob 3-Benzyl-2*H*-azirin (**6**) hierfür verantwortlich ist, wird noch abgeklärt⁴⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde wieder in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Ferner danken wir Herrn Prof. H.-J. Hansen für seine anregenden Diskussionen.

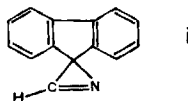
Experimenteller Teil

1. 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**8**). 3,0 g (18,8 mmol) 2-Azido-3-phenylpropen (**5**) [12] in 2 l Pentan ($c = 9,4 \times 10^{-3}$ M) wurden in Gegenwart von 27,4 g (190 mmol) Trifluoressigsäure-methylester bei –95° bis –100° mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt⁵⁾. Der Verlauf der Photoreaktion konnte gas-chromatographisch (GC.) an Glaskapillarkolonnen nach Grob [13] verfolgt werden. Das nach kurzen Bestrahlungsdauern auftretende 3-Benzyl-2*H*-azirin (**6**) war nach 15stdg. Bestrahlung vollständig verschwunden. Im Dünnschichtchromatogramm (DC.) konnte danach weder Azirin **6** noch Azid **5** nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde von polymerem Material abfiltriert und im Rotationsverdampfer (RV.) bei Raumtemp. zur Trockene eingedampft. Nach Destillation des Rückstandes im Kugel-

²⁾ In Klammern sind die Absorptionen des 4-Phenyl-3-oxazolin-5-ons (**3**) [6a] angegeben. Beim isomeren 2-Phenyl-2-oxazolin-5-on liegen die entsprechenden IR.-Banden bei 1825 bzw. 1655 cm⁻¹ und im NMR.-Spektrum absorbieren die Methylenprotonen bei 4,26 ppm [6a].

³⁾ Die Photochemie weiterer 3-Alkyl-2*H*-azirine wird z. Z. untersucht.

⁴⁾ 3-Phenyl-2*H*-azirine **1** geben photochemisch kein Benzonitril [1]. Durch Bestrahlung von 9-Azidomethylen-fluoren wurde kürzlich das erste in Stellung 3 unsubstituierte 2*H*-Azirin **i** erhalten. Die wenig beständige Verbindung führt bei weiterer Bestrahlung zu einem Gemisch von 9-Cyano- und 9-Isocyano-fluoren [10]. Bei der Photolyse von β -Azidostyrol entstand neben viel polymerem Material 8% Phenylacetonitril [11].



⁵⁾ Die Bestrahlung erfolgte in einem Photoreaktor unter Argon, das durch eine Fritte eingeleitet wurde. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe der Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau vom Typ TQ-150 hinter Quarz.

rohr bei 40–45°/0,2 Torr⁶⁾ erhielt man 3,15 g (64,7%) Produktgemisch, das sich gemäss GC. aus 95% 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**8**) und 5% 3-Phenylpropionitril zusammensetzte. Die beiden Produkte wurden durch präparative GC.⁷⁾ aufgetrennt und 3-Phenylpropionitril aufgrund seiner spektralen Daten und durch GC.-Vergleich mit authentischem Material an zwei verschiedenen Glaskapillarkolonnen (XE-60, 120° und SF-96, 100°) identifiziert. Das Hauptprodukt **8** kristallisierte aus Pentan in farblosen Kristallen vom Smp. 38–39°. UV. (Alkohol): Endabsorption ($\epsilon_{230} \approx 1290$). IR. (CCl_4): 1672 und 1664 (C=N)⁸⁾. NMR. (100 MHz, CCl_4)⁹⁾: 7,21 (*m*; 5 arom. H); 5,50 (*t*-artiges *m*, $J_{2,\alpha} \approx 2$ Hz; 2H an C(2)); 3,66 (*m*; 2H an C(α)); 2,96 (*s*; OCH_3). MS.: 259 (M^+ , 2,4), 203 (1), 182 (1), 142 (1,2), 131 (21), 104 (3), 103 (2,5), 91 (100).

2. 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (**9**). 0,16 g (1,0 mmol) des Azids **5** in 90 ml Benzol ($c = 11,1 \times 10^{-3} \text{ M}$) wurden in einer Halbmondküvette [14] unter Durchleiten eines kräftigen Stromes von Kohlendioxid durch eine Fritte bei Raumtemp. bestrahlt, bis im GC. kein 3-Benzyl-2H-azirin (**6**) mehr nachgewiesen werden konnte (9 Std.). Strahlungsquelle war eine Quecksilberhochdrucklampe hinter einem Vycor-Filter. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels trennte man den Rückstand mittels präp. DC. an Kieselgel (Diäthyläther) auf. Aus dem Produktgemisch konnte neben ca. 5% 3-Phenylpropionitril nach Umkristallisation aus Hexan 70 mg (40%) 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (**9**) vom Smp. 63,5–64,5° isoliert werden. Nach weiteren Umkristallisationen aus Pentan stieg der Smp. bis auf 72,5–73°. UV. (Alkohol): Endabsorption ($\epsilon_{230} \approx 1260$). IR. (CCl_4): 1795 (C=O), 1650 (C=N)⁸⁾. NMR. (100 MHz, CCl_4)⁹⁾: 7,26 (*m*; 5 arom. H); 5,65 (*t*, $J_{2,\alpha} = 1,7$ Hz; 2H an C(2)); 3,86 (*t*, $J_{\alpha,2} = 1,7$ Hz; 2H an C(α)). MS.: 175 (M^+ , 38), 156 (6), 147 (1), 131 (13), 130 (23), 118 (6), 117 (38), 116 (7), 104 (4), 103 (5), 102 (3), 92 (9), 91 (100), 90 (10), 89 (9), 77 (9).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$	Ber. C 68,56	H 5,18	N 8,00%
(175,18)	Gef. „ 68,28	„ 5,32	„ 7,79%

3. Bei der Bestrahlung von 2-Azido-3-phenyl-propen (**5**) in Cyclohexan ($c = 1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$) bei Raumtemp. mit einer Hochdrucklampe hinter einem Pyrex-Filter konnte nach 4 Std. kein Azid **5** mehr nachgewiesen werden (DC., IR.). Gemäss GC. bestand das Produktgemisch aus Azirin **6** und 3-Phenylpropionitril im Verhältnis 96,5:3,5; die Gesamtausbeute betrug bezogen auf Pentadecan als internen Standard ca. 80%. **6** wurde durch sein IR.- und NMR.-Spektrum charakterisiert [5]. Die gas-chromatographisch bestimmten Verhältnisse Pentadecan/Azirin **6** und Pentadecan/3-Phenylpropionitril betrugen 1,50 bzw. 42,5.

Ein Teil dieser Lösung wurde während weiteren 3 Std. hinter Pyrex bestrahlt. Die Verhältnisse des Standards zum Azirin **6** bzw. 3-Phenylpropionitril wurden danach zu 1,95 bzw. 35,7 bestimmt. Einen zweiten Teil der Lösung versetzte man mit ca. 10 Mol-Äqu. Trifluoressigsäuremethylester und bestrahlte ebenfalls weitere 3 Std. hinter Pyrex. Dabei konnte gas-chromatographisch kein Cycloaddukt **8** nachgewiesen werden. Die Verhältnisse Pentadecan/Azirin **6** und Pentadecan/3-Phenylpropionitril betrugen 2,40 bzw. 40,0.

Analog wie oben wurde ein Teil der hinter Pyrex bestrahlten Lösung ohne Dipolarophil, ein anderer Teil in Gegenwart von 10 Mol-Äqu. Trifluoressigsäure-methylester während 3 Std. hinter Quarz weiterphotolysiert. In beiden Fällen konnten nur noch Spuren des Azirins **6** (<1%) nachgewiesen werden; in Gegenwart des Abfängers wurden ca. 75% des Oxazolins **8** gebildet. Die Verhältnisse Pentadecan/3-Phenylpropionitril bestimmte man zu 22,2 bzw. 25,0.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupha, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 56*, 1679 (1973).
 [2] P. Claus, Th. Doppler, N. Gahis, 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. Chemistry 33*, 339 (1973).

⁶⁾ Temperatur des Luftbades.

⁷⁾ Präp. GC. an einem C. Erba-Gerät mit einer mit 15% XE-60 auf Chromosorb W (60–80 mesh) gefüllten Glassäule (2 m × 10 mm) bei 184°; Trägergas Stickstoff.

⁸⁾ Angaben in cm^{-1} .

⁹⁾ Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0. Kopplungskonstanten in Hz; *s* = Singulett, *t* = Triplett und *m* = Multiplett.

- [3] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr.*, Pure & Appl. Chemistry **33**, 269 (1973).
- [4] *H. Schmid*, Chimia **27**, 172 (1973).
- [5] *A. Hassner & F. W. Fowler*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2869 (1968).
- [6] a) *M. Märky*, Dissertation Universität Zürich 1971; b) *G. Smolinsky*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4483 (1961); J. org. Chemistry **27**, 3557 (1962).
- [7] *H. H. Jaffé & M. Orchin*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1962.
- [8] *H. J. Schmid, A. Hunger & K. Hoffmann*, Helv. **39**, 607 (1956).
- [9] *P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid*, Helv. in Vorbereitung (vgl. auch [1] [4]).
- [10] *W. Bauer & K. Hafner*, Angew. Chem. **81**, 787 (1969).
- [11] *J. H. Boyer, W. E. Krueger & G. J. Mikol*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5504 (1967); vgl. auch *J. H. Boyer & G. J. Mikol*, J. Heterocyclic Chemistry **9**, 1325 (1972).
- [12] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2077 (1967).
- [13] *K. Grob*, Helv. **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [14] *P. Cerrutti & H. Schmid*, Helv. **45**, 1992 (1962).

208. The Enol of Acetone during Photochemical Reactions of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone and of Acetone¹⁾

by Gary P. Laroff and H. Fischer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich

(11. VII. 73)

Summary. The enol of acetone, formed by disproportionation reactions of 1-hydroxy-1-methylethyl radicals, is detected by NMR. spectroscopy during photoreactions of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone in acetonitrile and of acetone in 2-propanol and slowly tautomerizes to acetone. The photolysis of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone is shown to proceed *via* Type I cleavage, predominantly from an excited triplet state.

1. Introduction. – Recently, the effect of chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP.) has been used to determine the mechanism of photochemical radical reactions of various ketones and aldehydes in solution, by NMR. spectroscopy [1–7]. During photolysis of acetophenone [7] and of acetaldehyde and acetoin [1] the ‘unstable’ enols of acetophenone and acetaldehyde were detected as intermediary reaction products; it was shown that these compounds are formed in disproportionation reactions of α -hydroxyalkyl radicals of structure $R-\dot{C}(OH)CH_3$. From the previous findings we expect that the formation of enols occurs quite generally in reactions involving α -hydroxyalkyl radicals with at least one β -hydrogen atom bound to carbon.

In this paper we describe the observation of the enol of acetone formed by disproportionation reactions of 1-hydroxy-1-methylethyl radicals $CH_3-\dot{C}(OH)CH_3$ in two photochemical systems which strongly supports our assumption. The radical sources were the Type I cleavage of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (**1**) [8] and the well known photoreduction of acetone in 2-propanol [9].

¹⁾ 12. Communication on Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization; Part 11: [1].