

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Gleiter, D. Werthemann & H. Behringer, J. Amer. chem. Soc. **94**, 651 (1971).
 [2] G. Calzafervi, R. Gleiter, K.-H. Knauer, E. Rommel, E. Schmidt & H. Behringer, Helv. **56**, 597 (1973); R. Gleiter, K.-H. Knauer, E. Schmidt, Y. Mollier & R. Pinel, Tetrahedron Letters **1973**, 1257.
 [3] C. T. Pedersen & C. Lohse, Chem. Commun. **1973**, 123.
 [4] G. Porter in 'Technique of Organic Chemistry', Ed. A. Weissberger, Vol. III, Part II, S. 1055, Interscience, New York, 1963.
 [5] F. Leung & S. C. Nyburg, Can. J. Chemistry **49**, 167 (1971); F. Leung & S. C. Nyburg, Can. J. Chemistry **50**, 324 (1972); F. Leung & S. C. Nyburg, Chem. Commun. **1970**, 707; A. Hordvik & K. Julshamn, Acta chem. scand. **26**, 343 (1972).
 [6] A. Hordvik, E. Sletten & J. Sletten, Acta chem. scand. **23**, 1377 (1969); M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso & S. Bezzi, Nature **192**, 1282 (1961).
 [7] O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 (1963).
 [8] L. Pauling, «Die Natur der Chemischen Bindung», Verlag Chemie, Weinheim **1962**, S. 245.
 [9] B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford & K. Wade, J. chem. Soc. (A) **1970**, 2019; W. Krauss & C. Wagner-Bartak, Tetrahedron Letters **1968**, 4799.
 [10] C. Andrieu & Y. Mollier, Tetrahedron Letters **1971**, 1573; R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus & S. Scheithauer, J. prakt. Chem. **312**, 767 (1970); G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana & C. C. Patel, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 316 (1971).
 [11] H. Behringer & J. Falkenberg, Chem. Ber. **102**, 1585 (1969); E. Klingsberg, J. org. Chemistry **33**, 2915 (1968).

267. Zur Photochemie von 3,5-Diaryl-2-isoxazolinen

30. Mitteilung über Photoreaktionen^{1) 2)}von Heinz Giezendanner³⁾, Hans Jürgen Rosenkranz,
Hans-Jürgen Hansen⁴⁾ und Hans Schmid

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

(16. VIII. 73)

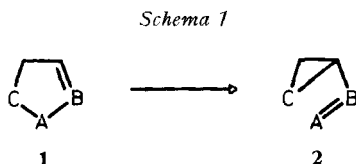
Summary. Irradiation of 3,5-diphenyl- or 3-(*p*-tolyl)-5-phenyl-2-isoxazoline (**12** and **13**, respectively) in benzene with a high-pressure mercury lamp yields 4,5-diphenyl- or 4-(*p*-tolyl)-5-phenyl-3-oxazoline (**17** and **19**, respectively) and the β -amino-chalcones **18** or **20** in addition to benzaldehyde, benzonitrile and *p*-tolunitrile, respectively (scheme 6 and 'Anmerkg.' p. 2600). The 3-oxazolines **17** and **19** are formed by route a (scheme 8) via 3-phenyl- or 3-(*p*-tolyl)-2*H*-azirine (**23**, R = H and CH₃, respectively) and their photochemically rearranged successors, the nitrile methylides **24**, as intermediates. The discovery of this reaction has served as a basis for the quickly developing photochemistry of 3-aryl-2*H*-azirines [2] [24].

Photolysis of the 2-isoxazoline **13** in methanol leads to the formation of a mixture of *syn*/*anti*-*p*-tolyl *trans*-styryl ketoximes (*syn*/*anti*, *trans*-**30**) and *anti*, *cis*-**30**, 2-(*p*-tolyl)-quinoline (**29**), the 4-hydroxymethylated derivative **32** of the latter (in small amounts), besides the β -aminochalcone **20**, benzaldehyde, *p*-tolualdehyde and *p*-tolunitrile (scheme 9). It could be shown that the stereoisomeric ketoximes **30** are photochemically interconvertible (scheme 12) and that at least one mechanism of formation of 2-(*p*-tolyl)-quinoline (**29**) is the photo-induced cyclisation of *p*-tolyl

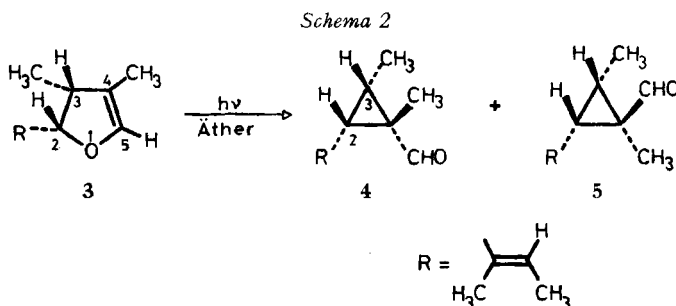
¹⁾ 29. Mitt.: [1].²⁾ Z.T. vorgetragen (H.S.) am «Deuxième Congrès International de Chimie Hétérocyclique», Montpellier, Juli 1969, und in erweiterter Form am IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, Juli 1972 [2].³⁾ Auszug aus der Dissertation [3].⁴⁾ Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.

cis-styryl ketoximes (*cis*-**30**) (scheme 13). A tentative mechanism for the formation of *p*-tolualdehyde is given in scheme 10; the crucial step is the protonation of *p*-tolunitrile methyllide (**24**, R = CH₃) by methanol at the nitrile carbon atom, after which hydrolysis yields the aldehyde.

1. Einleitung. – Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, dass fünfgliedrige Heterocyclusen vom Typ **1** bei Bestrahlung – zumindest in der Primärreaktion – zu Cyclopropanverbindungen des Typs **2** isomerisiert werden (Schema 1).



Dies gilt einmal für Dihydrofurane (**1**; A = O, B = CR, C = CR₂) [4]. Die Photolyse des *cis*-2,3-disubstituierten Dihydrofurans **3** in Äther liefert anfänglich nur die Cyclopropancarbaldehyde **4** und **5**, in denen die relative Konfiguration der Zentren 2 und 3 dieselbe ist wie im Ausgangsmaterial (Schema 2). Entsprechendes gilt für das *trans*-2,3-disubstituierte Dihydrofuranderivat [4f].



Die Stereospezifität kann darauf beruhen, dass die Photoumlagerungen einen konzertierten Prozess darstellen oder dass das durch Homolyse der allylisch aktivierten O,C(2)-Bindung gebildete Diradikal (oder dessen Äquivalent) nach dem Prinzip der geringsten Umordnung zu den Cyclopropanderivaten **4** und **5** abreagiert (vgl. [4h] und die dort zitierte Literatur).

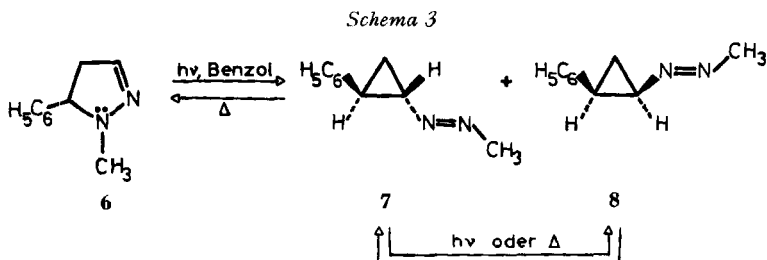
2,3-Dihydrofuran lässt sich auch thermisch reversibel in Cyclopropancarbaldehyd umwandeln [5].

Auch für die Deutung der Photochemie von 2,5-Dihydrothiophenen (**1**; A = CHR, B = CR, C = S) wird die primäre Bildung von Thiiränen im Sinne der Umwandlung **1**→**2** postuliert [6].

Noch nicht untersucht wurde offenbar das photochemische Verhalten von 2-Pyrrolinen (**1**; A = NR, B = CR, C = CR₂); die thermische Umwandlung von Cyclopropylmethaniminen (**2**; A = NR, B = CR, C = CR₂) in Pyrroline ist bekannt [7]. 5-Äthoxy-5(1)-pyrrolin-5-on (**1**; A = >C=O, B = N, C = CH₂) wurde mit 254-nm-Licht in 1-Äthoxy-cyclopropyl-isocyanat (**2**; A = >C=O, B = N, C = CH₂) umgewandelt [8].

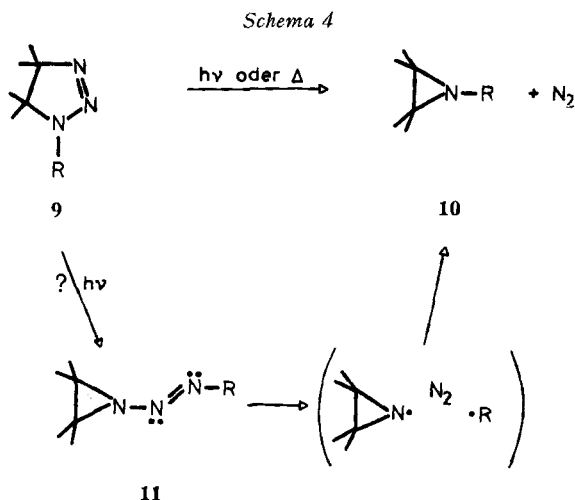
Schon vor einiger Zeit wurde über die Photoumlagerung von 1-Methyl-5-phenyl-2-pyrazolin (**6** ≈ **1**; A = N-CH₃, B = N, C = CHC₆H₅) zu *trans*- und *cis*-(1-Methylazo)-

2-phenyl-cyclopropan (**7** und **8**, berichtet [9] (Schema 3). Die Cyclopropanderivate **7** und **8** lassen sich sowohl thermisch (ca. 140°) als auch photochemisch ineinander umwandeln. Die thermische *cis,trans*-Isomerisierung wird dabei von der (irreversiblen) Rückumlagerung zum Pyrazolin **6** begleitet.

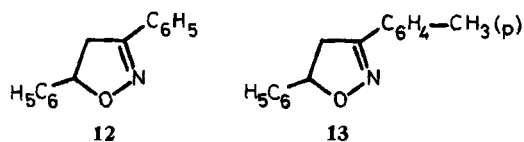


Bei der Photoisomerisierung von 2-Thiazolinen (**1**; A = S, B = C-CH₃, C = CR₂) zu N-Alkenyl-thioamiden wird die intermediäre Bildung von N-Thioacetyl-aziridinen (**2**; A = S, B = C-CH₃, C = CR₂) postuliert [10].

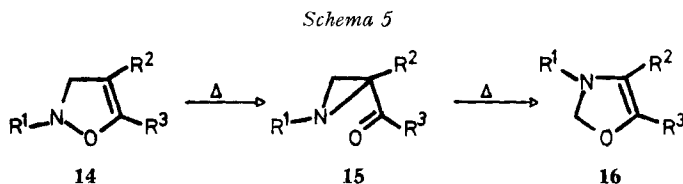
1,2,3-Triazolone vom Typ **9** geben photochemisch (und auch thermisch) unter Stickstoffabspaltung Aziridine vom Typ **10** (vgl. [11] und dort zitierte Literatur) (Schema 4). Die Möglichkeit, dass diese Photoreaktion (zumindest teilweise) über das Azoaziridin **11** verläuft, wird z.Zt. von uns untersucht.



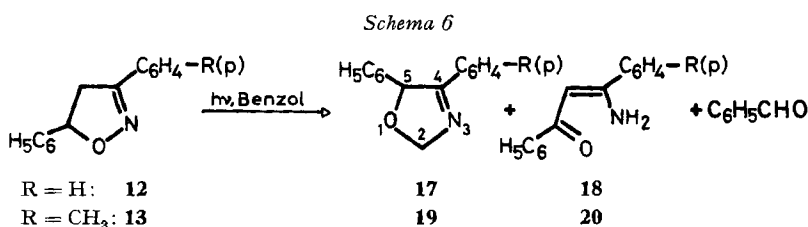
Im Zusammenhang mit der bereits erwähnten Photoisomerisierung des Pyrazolins **6** interessierte das photochemische Verhalten von 3,5-Diphenyl- und 3-(*p*-Tolyl)-5-



phenyl-2-isoxazolin (**12** und **13**). Bekannt ist, dass 4-Isloxazoline des Typs **14** bei ca. 80° *via* die Aziridine **15** in 4-Oxazoline **16** umgewandelt werden [12] (Schema 5)⁵⁾.



2. Bestrahlung von 3,5-Diphenyl- und 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (12** und **13**) in Benzol.** – Beim Bestrahlen von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (**12**) [14] in 4,5 · 10⁻²M benzolischer Lösung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Quarz während 18 Std. resultierte ein Gemisch (Schema 6), das säulenchromatographisch



aufgetrennt wurde. Neben 10% unverändertem **12** isolierte man dabei in 34% Ausbeute⁶⁾ Benzaldehyd⁷⁾, in 6,5% Ausbeute das bisher noch unbekannte 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (**17**) (vgl. [15]) und in ca. 5% Ausbeute *Z*- β -Aminochalkon (**18**).

Die Konstitution des Oxazolins **17** folgt aus Analysen, dem Massenspektrum (Basispik $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), dem IR.-Spektrum (CCl_4 ; $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1628 cm^{-1}) und dem NMR.-Spektrum⁸⁾. In diesem Spektrum (CDCl_3) ist neben dem im Bereich von 7,80–7,10 ppm erscheinenden *m* der aromatischen Protonen ein *ABX*-System (mit *ABC*-Charakter) zu erkennen, für welches sich die chemischen Verschiebungen der beiden H an C(2) zu 5,81 und 5,88 ppm, jene des H-Atoms an C(5) zu 6,05 ppm sowie die Kopplungskonstanten $J_{2,5(\text{cis})} = +3,20$ Hz, $J_{2,5(\text{trans})} = +5,59$ Hz und $J_{\text{gem}} = -11,89$ Hz berechnen liessen [16]. Normalerweise liegen homoallylische Kopplungen in der Grössenordnung von 1–3 Hz. Mit $J_{2,5(\text{trans})}$ von 5,59 Hz wird dieser Bereich jedoch eindeutig überschritten (eine ausführlichere Diskussion hierüber befindet sich in der nachfolgenden Arbeit [17]).

Ausser den spektroskopischen Daten bestätigt auch das chemische Verhalten die Struktur von **17**, denn beim Erhitzen von **17** in 2*N* Salzsäure erhielt man Benzoin.

Das isolierte β -Aminochalkon (**18**) wurde durch die Hydrolyse zu Dibenzoylme-
than, seine spektroskopischen Daten sowie den direkten Vergleich mit einem authen-

⁵⁾ Bekannt ist auch die lichtinduzierte, durch Hg-Sensibilisierung bewirkte Umwandlung von Cyclopenten in Vinylcyclopropan [13] und dessen thermische Rückumwandlung.

⁶⁾ Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes Edukt und isolierte Produkte.

⁷⁾ Sicherlich wurde auch Benzonitril gebildet; vgl. nachfolgenden Teil und Abschnitt 3.

⁸⁾ Angaben in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *m* = Multiplett.

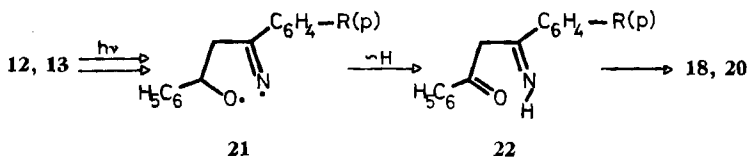
tischen Präparat [18] identifiziert⁹⁾. Das NMR.-Spektrum (CCl_4) von **18** lässt für die zwei NH-Protonen bei 10,40 und 6,16 ppm zwei breite s erkennen. Das Signal bei 10,40 ppm muss von einem intramolekular brückengebundenen NH-Proton stammen, woraus sich für **18** die *Z*-Konfiguration ergibt.

Um mehr Information über die Bildungsweise des Oxazolins **17** zu erhalten, wurde 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (**13**) unter den gleichen Bedingungen, wie sie für **12** angewendet wurden, photolysiert. Neben 13% unverändertem Ausgangsmaterial erhielt man ca. 10% eines Gemisches von Benzaldehyd und *p*-Tolunitril, 5% 4-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-3-oxazolin (**19**) (vgl. [15]) und 4,5% *Z*-4-Methyl- β -aminochalkon (**20**) (Schema 6). Die Identifizierung der beiden Photoprodukte **19** und **20** erfolgte aufgrund ihrer Hydrolyseprodukte, nämlich α -(*p*-Methylbenzoyl)-benzylalkohol bzw. Benzoyl-*p*-toluoyl-methan sowie aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil). Die Spektren der Photoprodukte **17** und **19** sowie jene von **18** und **20** stimmen in ihren wesentlichen Merkmalen überein.

Die Bildung der β -Aminochalkone **18** und **20** aus **12** bzw. **13** lässt sich am besten durch homolytische Spaltung der N,O-Bindung in den angeregten Edukten zum Diradikal **21** erklären (Schema 7). Nachfolgende Wasserstoffübertragung von C(5) liefert dann die Iminoform **22**. Eine ähnliche Photoreaktion zeigen auch 1,2,4-Oxadiazoline in Äther, wobei N-Acyramidine erhalten werden [19].

Die Iminoform **22** der Chalkone könnte durch eine photochemische Retro-En-Reaktion die Nitrile und die Enolform des Acetophenons bilden (Acetophenon trat nicht in grösserer Menge auf; seine Abwesenheit wurde nicht speziell überprüft¹⁰⁾; vgl. Anmerkg. S. 2600.

Schema 7



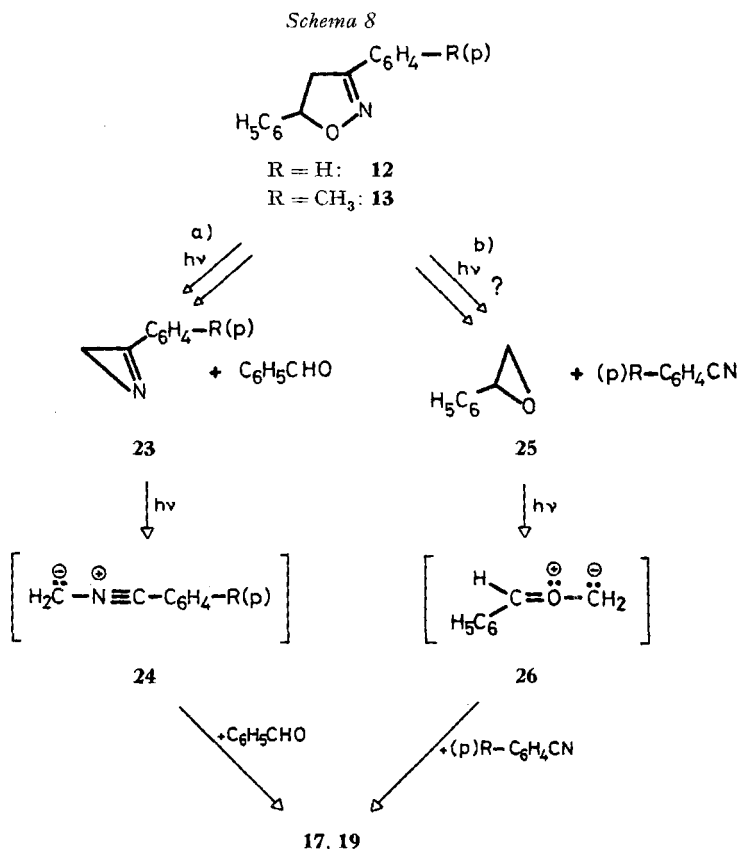
Für die Entstehung der 3-Oxazoline **17** und **19** lassen sich zwei Hypothesen (a und b) aufstellen (Schema 8). Gemäss a werden die Isoxazoline **12** bzw. **13**, vermutlich *via* **21**, zu Benzaldehyd und 3-Aryl-2*H*-azirinen **23** gespalten. Letztere gehen durch eine weitere Photoreaktion in die Nitril-methylide **24** über, die in einer raschen thermischen Reaktion mit der Aldehydgruppe des Benzaldehyds die 3-Oxazoline **17** bzw. **19** geben (vgl. hierzu [20]). Der alternative Weg b sieht eine ähnliche Spaltung, nun aber in Benzo- bzw. *p*-Tolu-nitril und Styroloxid (**25**) vor, die durch photochemische Rekombination über das Carbonyl-methylid **26** (vgl. hierzu [21]) schliesslich auch **17** bzw. **19** liefern könnten.

Die beobachteten Nitrile könnten auch gemäss b entstehen; auf die Abwesenheit von Styroloxid (**25**) wurde nicht geprüft; vgl. Anmerkg. S. 2600. Zwischen den Wegen a und

⁹⁾ Das synthetische Präparat schmolz bei 82–83°; das Photoprodukt war, vermutlich infolge einer geringfügigen Beimengung des *E*-Isomeren, ölig.

¹⁰⁾ β -Aminochalkon (**18**) ergibt unter den Bestrahlungsbedingungen von **12** geringe Mengen Benzonitril und Acetophenon (GC.-Evidenz) zu etwa gleichen Teilen, neben zwei nicht charakterisierten Produkten. Diese Photoreaktion wird z. Zt. untersucht.

blies sich sehr einfach entscheiden: Eine Lösung von **12** in Benzol ($c = 4,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) wurde mit Benzaldehyd-[carbonyl- ^{14}C] ($c = 9,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l) 12 Std. bestrahlt. Das in 6,5% Ausbeute erhaltene Oxazolin **17** wurde bis zur Konstanz der Radioaktivität gereinigt. Es besass danach 27%¹¹⁾ der Aktivität des eingesetzten Benzaldehyds. Auf der anderen Seite gab eine 18stdg. Bestrahlung einer je 5proz. Lösung von Styroloxid und Benzonitril in Benzol kein Oxazolin **17**. Die Oxazoline **17** bzw. **19** entstehen somit gemäss Weg a. Tatsächlich führte die Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirin (**23**, R = H) [**22**] in Benzollösung in Gegenwart einer äquimolaren Menge Benzaldehyd zum 3-Oxazolin **17** in 62% Ausbeute [**15**] [**17**]. Damit ist zumindest der Teil **23** $\xrightarrow{h\nu}$ **17** des Weges a be-



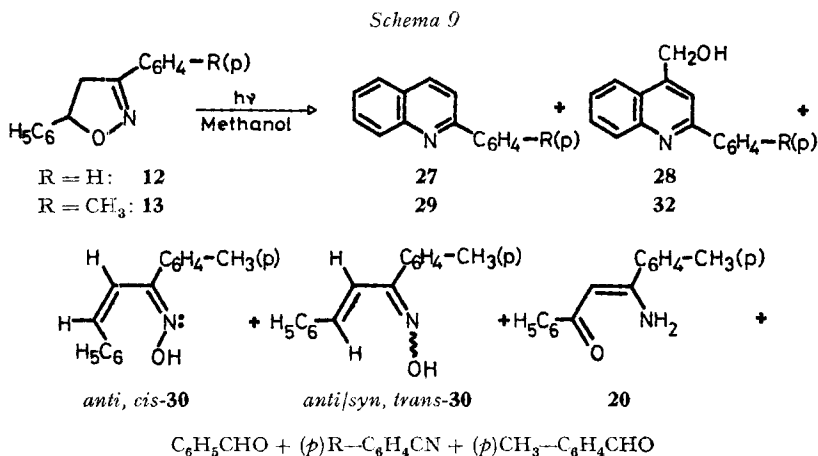
wiesen¹²⁾. Die Photoreaktion von 3-Aryl-2*H*-azirinen **23** mit Carbonylverbindungen (Aldehyden, Ketonen, Estern, Carbonsäurechloriden) erwies sich in der Folge als

- ¹¹⁾ Unter der Annahme, dass etwa 10% des Isoxazolins **12** zu **17** reagiert haben, bedeutet dies einen nahezu statistischen Einbau des Benzaldehyds.
- ¹²⁾ Bei Kurzzeitbestrahlung von **12** in Benzol (1-3 Min.) lässt sich 3-Phenyl-2*H*-azirin (**23**, R = H) auch direkt gas-chromatographisch durch Retentionszeitvergleich mit authentischem Material nachweisen. Zudem beobachtet man weitere Kurzzeit-Bestrahlungsprodukte, die z. Zt. untersucht werden; vgl. Anmerkg. S. 2600.

präparativ interessante Methode zur Herstellung von 3-Oxazolinabkömmlingen (vgl. [2] [23] sowie nachfolgende Mitteilungen). Weitere Untersuchungen liegen von *Padwa et al.* vor [24].

3. Bestrahlung von 3,5-Diphenyl- und 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (12 und 13) in Methanol. – Bei der Bestrahlung der obengenannten Isoxazoline in Methanol trat ein Produktmuster auf, das sich deutlich von demjenigen der Bestrahlung in Benzol unterschied. Die Bestrahlung von **12** ($4,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$) in Methanol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe während 12 Std. lieferte ein Gemisch, das im wesentlichen durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt wurde. Neben Benzaldehyd und Benzonitril erhielt man in 5,5% Ausbeute 2-Phenylchinolin (**27**) und in 1,6% Ausbeute 4-Hydroxymethyl-2-phenyl-chinolin (**28**) als zähflüssiges Öl. Letzteres wurde auch bei der Bestrahlung von 2-Phenylchinolin (**27**) in Methanol bei Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Benzophenon gebildet.

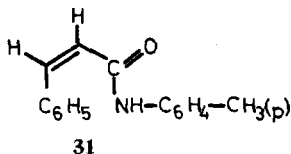
Bei der Bestrahlung von **12** entstanden noch weitere Photoprodukte, deren Analoga im Bestrahlungsexperiment mit 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-isoxazolin (**13**) isoliert und charakterisiert wurden (Schema 9). Bestrahlung dieses Isoxazolins in Methanol lieferte neben 10% unverändertem Ausgangsmaterial die folgenden Produkte: ca. 3% eines Gemisches aus Benzaldehyd, *p*-Tolunitril und *p*-Tolualdehyd; 7,5% 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**), das durch Mischprobe mit einem authentischen Präparat [25] identifiziert wurde; ca. 5% eines Gemisches von *anti-p*-Tolyl-*cis*-styryl-ketoxim (*anti, cis*-**30**) [Smp. 118–121,7° (Hexan/Äther)] und *syn/anti-p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim (*syn/anti, trans*-**30**)¹⁸⁾ im Verhältnis von 0,6:1,0.



Zur Identifizierung von *anti, cis*-**30** diente authentisches *anti-p*-Tolyl-*cis*-styryl-ketoxim, welches seinerseits durch Photoisomerisierung von unabhängig hergestelltem *syn/anti-p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim erhalten worden war. Die *anti*-Stellung des *p*-Tolylrestes und der N-Hydroxygruppe im synthetischen Produkt und die *cis*-Kon-

¹⁸⁾ Die Zuordnungen *cis* und *trans* beziehen sich auf die Konfiguration der Doppelbindung im Styrylrest. Die Präfixe *syn* und *anti* beziehen sich auf die relative Lage der *p*-Tolylgruppe und der N-Hydroxygruppe.

figuration des Styrylrestes folgte aus der Beobachtung, wonach die *Beckmann*-Umlagerung ausschliesslich zu *cis*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**31**) (vgl. Abschnitt 4) führte.



anti, cis-**30** zeigte im NMR.-Spektrum (CDCl_3) für die beiden vinylichen Protonen ein *AB*-System mit $J_{AB} = 12,5$ Hz. Das Photoprodukt *anti, cis*-**30** und die Vergleichssubstanz wurden anhand ihrer IR.-Spektrn und der Misch-Schmelzpunkte als identisch erkannt. – Das Photoprodukt *anti, cis*-**30** enthielt wahrscheinlich kein *syn, cis*-**30** in nachweisbaren Mengen, da das NMR.-Spektrum der rohen Fraktion nur ein *AB*-System für die Vinylprotonen zeigte.

Bei den *p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoximen handelt es sich, wie aus dem NMR.-Spektrum (Fig.) zu entnehmen ist, um ein *syn/anti*-Isomerengemisch. Das Spektrum weist ein *AB*-System mit einer Kopplungskonstante von 16 Hz und Zentren bei 7,06 und 6,50

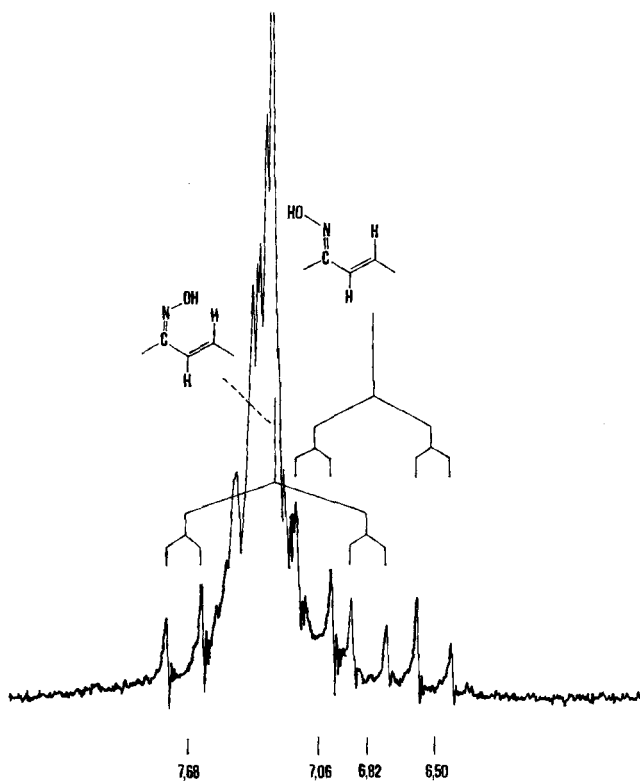
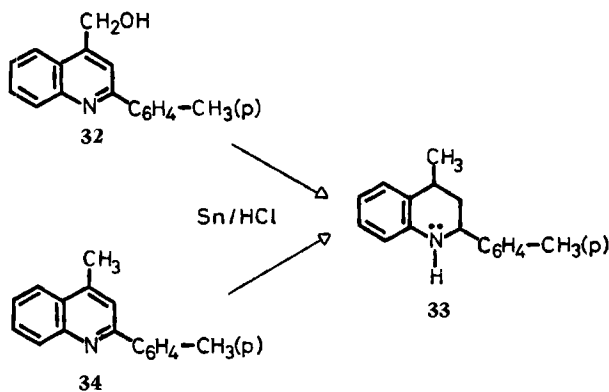


Fig. Ausschnitt aus dem 100-MHz-NMR.-Spektrum (CDCl_3) der nicht unkristallisierten, chromatographierten Fraktion von *syn/anti-p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim (*syn/anti, trans*-**30**) aus der Bestrahlung von 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (**13**) in Methanol

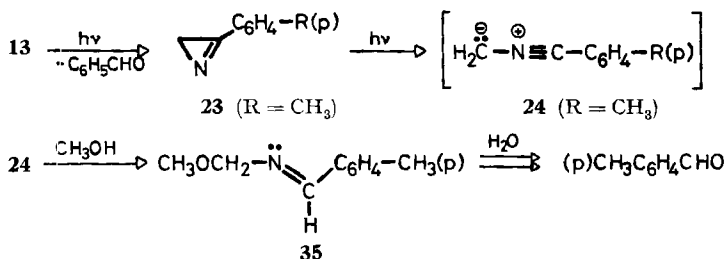
6,50 ppm, und ein zweites mit einer Kopplungskonstante von 16,5 Hz und Zentren bei 7,68 und 6,82 ppm auf. Das bei tieferem Feld liegende *AB*-System kann demjenigen Ketoxim zugeordnet werden, in dem die beiden Vinylprotonen näher zur OH-Gruppe liegen, d. h. dem *anti,trans*-Ketoxim **30**. Im übrigen wurde das Isomerengemisch *syn/anti, trans*-**30** durch den Vergleich mit dem synthetischen Präparat identifiziert (vgl. auch [26] und Abschnitt 4).

Als weiteres Photoprodukt isolierten wir in ca. 1% Ausbeute 4-Methyl- β -aminochalkon (**20**). – Schliesslich wurde in sehr geringer Menge (ca. 0,5%) noch 4-Hydroxymethyl-2-(*p*-tolyl)-chinolin (**32**) erhalten. Derselbe Stoff bildete sich in 10% Ausbeute beim Bestrahlen von 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**) in methanolischer Lösung in Gegenwart von Benzophenon und Luftsauerstoff. Zur Sicherung der Konstitution von **32** wurde diese Verbindung mit Zinn und konz. Salzsäure zu 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**33**) reduziert, das als farbloses Öl anfiel. Dieselbe Verbindung erhielt man auch durch Reduktion von 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)-chinolin (**34**) mit Zinn und konz. Salzsäure¹⁴). Die Identifikation geschah mittels IR.- und NMR.-Spektren sowie durch Dünnschichtchromatographie.



Die Photolyse der 3,5-Diaryl-2-isoxazoline **12** und **13** in Methanol unterscheidet sich von derjenigen in Benzol einmal durch das Fehlen der 3-Oxazoline **17** bzw. **19** und weiter durch die Bildung der Chalkonoxime **30**. Dass aber auch bei der Photolyse von

Schema 10



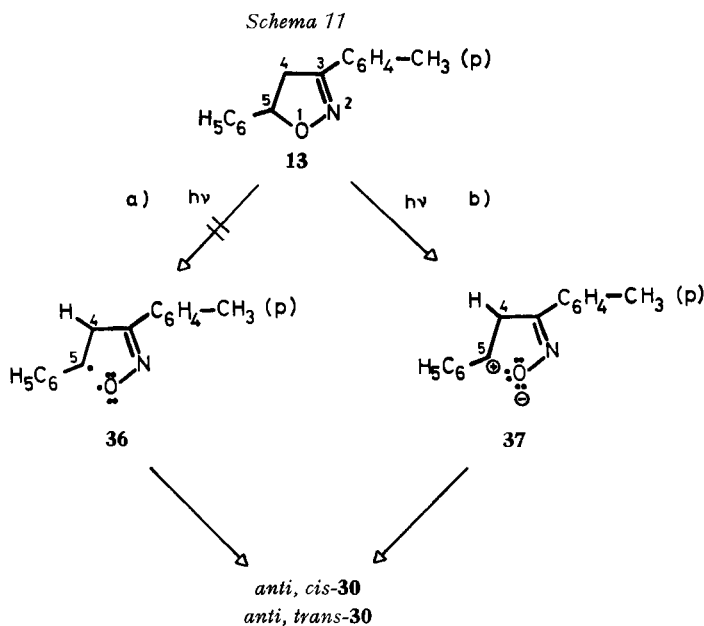
¹⁴) Es wurde nicht näher untersucht, ob das aus **32** und **34** erhaltene Tetrahydrochinolinderivat **33** in der *cis*- oder *trans*-Konfiguration oder als Isomerengemisch vorliegt. Aus den NMR.-Spektren (CDCl₃) liess sich kein Rückschluss auf die Stereochemie ziehen.

12 und **13** in Methanol in kleiner Menge vermutlich die 3-Aryl-2*H*-azirine **23** auftreten, folgt aus der Bildung von *p*-Tolualdehyd bei der Photolyse von **13**, die gemäss Schema 10 verstanden werden kann.

In der Zwischenzeit wurde von *Padwa & Smolanoff* [27a] und von *Gilgen* [27b] gezeigt, dass 3-Aryl-2*H*-azirine **23** bei der Bestrahlung in Methanol glatt Methoxymethylimine vom Typ **35** ergeben. Dies erklärt, warum die Bildung der 3-Oxazoline **17** bzw. **19** in Methanol unterdrückt wird.

Die bei der Photolyse von **12** bzw. **13** in Benzol und Methanol gebildeten β -Aminochalkone **18** und **20** stellen keine Vorläufer für die 2-Arylchinoline **27** und **29** dar, da **18** weder bei der Bestrahlung in Benzol noch in Methanol 2-Phenylchinolin (**27**) ergab.

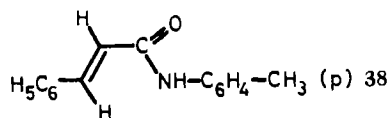
Für die Bildung der stereoisomeren Chalkonoxime **30** lassen sich zwei Wege diskutieren (Schema 11): a) Homolytische Spaltung des angeregten 2-Isoxazolins **13** zum Diradikal **36**, das durch Übertragung von H an C(4) auf den Sauerstoff ein Gemisch von *anti*,*cis*- und *anti*,*trans*-**30** liefert. b) Da die Chalkonoxime bei der Bestrahlung in Benzol nicht auftreten, ziehen wir den Weg über die durch heterolytische Spaltung der O,C(5)-Bindung gebildete dipolare Spezies **37** vor.



Die Chalkonoxime stellen die Vorläufer der 2-Arylchinoline dar, wie im folgenden Abschnitt 4 gezeigt wird.

4. Bestrahlung von Aryl-styryl-ketoximen. – Durch Behandlung von *p*-Tolyl-*trans*-styryl-keton mit Hydroxylamin erhielt man ein Gemisch von *syn/anti,trans*-**30** im Verhältnis von ca. 2:3 (NMR.-Evidenz) vom Smp. 128–138°. Durch mehrmalige präparative Schichtchromatographie gelang es, *anti,trans*-**30** rein (Smp. 128–132°, Hexan/Äther) zu isolieren. Dieses Präparat ergab bei der *Beckmann*-Umlagerung mit Ameisensäure in hoher Ausbeute *trans*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**38**). Damit steht seine

Struktur fest und ebenso die Zuordnung der Vinylprotonen im NMR.-Spektrum von *syn*- und *anti*-*p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim (*syn*/*anti*,*trans*-**30**) (vgl. Fig.).



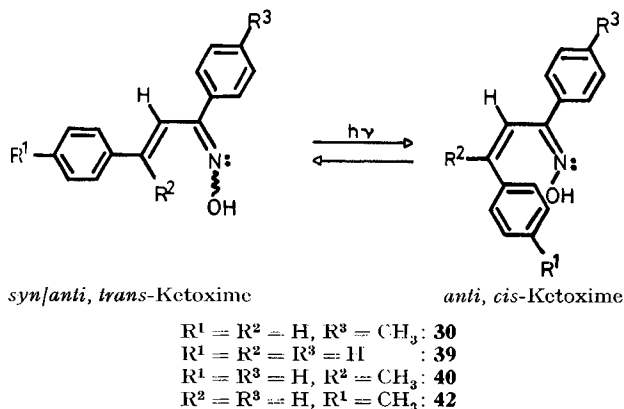
34stdg. Bestrahlung des oben erwähnten *syn*/*anti*,*trans*-**30**-Gemisches in Methano) unter Argon mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe gab 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**) (7,5% Roh- bzw. 2,5% Reinprodukt) sowie – neben unverändertem Ausgangsmaterial, nämlich *syn*/*anti*,*trans*-**30** – als weiteres neues Photoprodukt, wie früher schon erwähnt, *anti*,*cis*-**30**, das sich nur schwierig vom Eduktgemisch trennen liess. Die Gesamtausbeute an Chalkonoxim **30** betrug 54%, die Gemischzusammensetzung ca. 1:1¹⁵). Das gereinigte *anti*,*cis*-**30** lieferte bei der Beckmann-Umlagerung in Ameisensäure *cis*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**31**). *syn*,*cis*-**30** liess sich im Photoreaktionsgemisch nicht nachweisen.

Bestrahlung des reinen *anti*,*cis*-**30** während 1,5 Std. in Methanol führte zu einem Gemisch von Edukt und *syn*/*anti*,*trans*-**30** im Verhältnis von ca. 1:1 (Schema 12).

Ähnlich wie die *p*-Tolyl-styryl-ketoxime **30** verhielten sich auch die Phenyl-styryl-ketoxime (**39**). Bestrahlung von *anti*-Phenyl-*trans*-styryl-ketoxim (*anti*,*trans*-**39**) [28] in Methanol während 75 Std. unter Sauerstoffausschluss gab nach chromatographischer Trennung des Reaktionsgemisches 2-Phenylchinolin (**27**) (6% Roh- bzw. 2% Reinausbeute) sowie – neben unverändertem Ausgangsmaterial – *anti*,*cis*-**39** vom Smp. 118–120° (Hexan/Äther) (Schema 12).

Aus *anti*-Phenyl-*trans*-(α -methylstyryl)-ketoxim (*anti*,*trans*-**40**) [28] erhielt man bei Bestrahlung unter den angeführten Bedingungen 4-Methyl-2-phenyl-chinolin (**41**) (2,7% Roh- bzw. 1,3% Reinausbeute). In diesem Fall liess sich das Vorliegen von *anti*,*cis*-**40** (Schema 12) nicht eindeutig nachweisen.

Schema 12



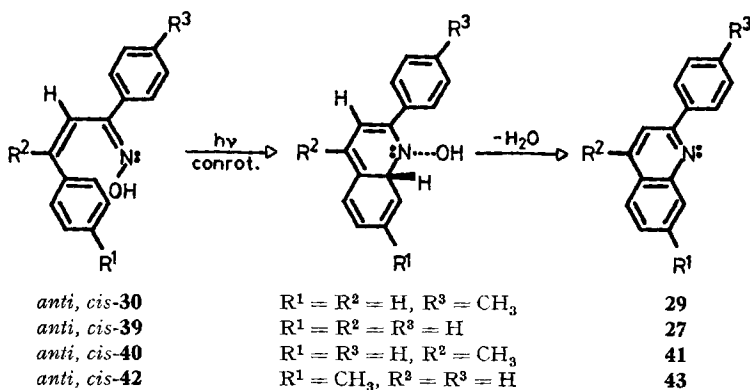
¹⁵⁾ Daneben entstanden in kleinerer Menge noch weitere Photoprodukte, die bisher nicht isoliert bzw. identifiziert worden sind. Dies gilt auch für die nachfolgend beschriebenen Bestrahlungsexperimente.

In gleicher Weise lieferte *anti*-Phenyl-*trans*-(*p*-methylstyryl)-ketoxim (*anti, trans*-**42**) [28] bei der Photolyse in Methanol 7-Methyl-2-phenyl-chinolin (**43**) (8,2% Roh- bzw. 2,5% Reinausbeute). Daneben isolierte man unverändertes Ausgangsmaterial und *anti, cis*-**42** vom Smp. 122,5–125,5° (Hexan/Äther). In keinem der erwähnten Fälle liess sich die Bildung von *syn, cis*-Styryl-ketoximen nachweisen (Schema 12).

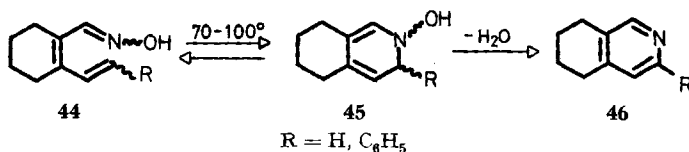
Zusammenfassend ergibt sich, dass die *trans*-Styryl-ketoxime photochemisch eine reversible *syn, anti*-Isomerisierung und eine reversible Isomerisierung zum *anti, cis*-Isomeren eingehen (Schema 12); das Auftreten von *syn, cis*-Isomeren wurde nicht beobachtet. Die photochemische *syn/anti*-Isomerisierung bei Oximen wurde erstmals von Ciamician & Silber [29] festgestellt (vgl. auch [30] [31]).

Selbstverständlich können nur *cis*-konfigurierte Ketoxime den photochemisch induzierten Ringschluss zu den Chinolinen eingehen¹⁶⁾. Dieser könnte durch eine homolytische oder heterolytische Spaltung der N,OH-Bindung ausgelöst werden. Attraktiver erscheint der in Schema 13 aufgeführte, konzertierte Mechanismus, der in der photochemischen Cyclisierung von *cis, trans*-1,4-Diphenyl-buta-1,3-dien zu 1-Phenyl-1,9-dihydronaphthalin, das zu 1-Phenyl-naphthalin dehydriert wird, ein Vorbild findet [32] (vgl. auch [30] [33] und dort zitierte Literatur). Schliesslich sei noch die jüngst aufgefundenene, in Schema 14 aufgeführte thermische Umwandlung der Oxime **44** via **45** in die Pyridinderivate **46** aufgeführt [34].

Schema 13



Schema 14



Die bei der Bestrahlung der 2-Arylchinoline in Methanol bei Anwesenheit von Triplettensensibilisatoren (Benzophenon, Benzaldehyd, *p*-Tolualdehyd) in kleiner

¹⁶⁾ Benzylidenacetoxim sowie Zimtaldoxim liessen sich in der oben angeführten Weise nicht zu den entsprechenden Chinolinen cyclisieren. Im übrigen soll die Reaktion noch näher untersucht werden.

Menge auftretenden 4-Hydroxymethyl-2-aryl-chinoline entstehen wahrscheinlich über die primären Methanol-Anlagerungsprodukte 1,4-Dihydro-4-hydroxymethyl-2-aryl-chinoline. Ähnliche photochemische Hydroxymethylierungen an Systemen mit einer C=N-Partialgruppierung wurden schon mehrfach beobachtet (vgl. [35]; bzgl. des Mechanismus vgl. [36]).

Anmerkung bei der Korrektur: In der Zwischenzeit wurden unter Mitarbeit von S. Chaloupka weitere Kurzzeitbestrahlungen mit 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (**12**) in Benzol ($c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ M, Quecksilber-Hochdrucklampe, Quarz) ausgeführt (vgl. ¹²). Die leichter flüchtigen Photolyseprodukte wurden unter Verwendung von Tridecan als Standard durch hochauflösende GC. (Emulphor-, Emulphor/KOH- und XE-60-Kapillarkolonnen) analysiert. Die Produkte wurden durch direkten Retentionszeitenvergleich mit authentischen Präparaten und durch GC.-MS.-Messungen identifiziert. Die Resultate sind in der Tab. aufgeführt. Die Substanzen sind nach zunehmender Retentionszeit geordnet; Ausbeuten sind in bezug auf eingesetztes **12** angegeben.

Tabelle. Kurzzeitbestrahlungen von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (**12**) in Benzol

Photoprodukte	Bestrahlungszeiten (Min.)			
	1	2	4	7
Styrol (%)	0,15	0,21	0,28	0,54
Benzaldehyd (%)	0,48	0,55	0,62	1,56
Benzonitril (%)	0,37	0,42	0,58	1,35
Styroxid (25) (%)	0,13	0,38	0,49	0,76
3-Phenyl-2H-azirin (23 , R = H) (%)	0,16	0,41	0,52	0,25
Acetophenon (%)	0,02	0,05	0,11	0,14

Der Weg a in Schema 8 erfährt damit eine weitere Stütze. **12** zerfällt aber auch gemäss Weg b in Styroxid (**25**) und Benzonitril. Auch Acetophenon tritt in Spuren auf (vgl. S. 2592). Die Bildung von Styrol könnte auf einer photochemischen Cycloreversion von **12** beruhen, wobei noch das hochreaktive Benzonitriloxid entstehen müsste.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und Herrn N. Bild für Massenspektren, Herrn Prof. W. v. Philipsborn und Herrn Dr. F. T. Winkler für NMR.-Spektren, Herrn Prof. K. Grob für GC.-MS.-Messungen sowie Herrn H. Frohofer und seiner analytischen Abteilung für Analysen, IR.-Spektren und Radioaktivitätsmessungen. – Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Die Smp. wurden auf dem Schmelzpunkt-Apparat «Mettler FP-2» bestimmt. UV.-Spektren in 95proz. Äthanol, Angaben in nm (log ϵ); IR.-Spektren, in cm^{-1} . NMR.-Spektren: vgl. 8). Aufnahme der Massenspektren (MS.) auf CEC-Gerät vom Typ 21-110 B, Direkteinlass, 70 eV; Angaben in m/e (rel. %).

Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) sowie an MN-Polygram SIL N-HR/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel). Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) erfolgte auf Platten der Dimension 20 × 20 cm, beschichtet mit 25 g Kieselgel PF₂₅₄ (Merck). Säulenchromatographie an Kieselgel Merck (0,05–0,20 mm). Sprühereagentien: verdünnte alkalische Kaliumpermanganat-Lösung; Cer(IV)-sulfat-Reagens [37] sowie Kaliumjodoplatinat-Lösung [38]; Angaben

über Fluoreszenzerscheinungen beziehen sich auf das Verhalten der Substanzen auf Kieselgelplatten bei Bestrahlung mit UV-Licht. *Gas-Chromatogramme* an *C. Erba*-Gerät, Modell PAID/2f (FID) mit 4% XE-60 auf silanisiertem Chromosorb G (80–100 mesh).

Der *Bestrahlungsverlauf* wurde mittels DC. verfolgt. Abdampfoperationen am Rotationsverdampfer bei max. 40° Wasserbadtemperatur und 12 Torr. Destillation im Kugelrohr mit Angabe der Luftbadtemperatur. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Ausgangsmaterialien. – Strahlenquelle: Quecksilber-Hochdruckbrenner in Form einer Tauchlampe vom Typ *Hanau* TQ-81. Für orientierende Versuche mit kleineren Substanzmengen wurde ferner ein Quecksilber-Hochdruckbrenner vom Typ *Hanau* Q-600 verwendet. Bestrahlt wurde in halbzyklischer Quarzküvetten unter externer Kühlung mit Wasser von 11–12°. Vor und während der Bestrahlung wurden, falls nicht anderes vermerkt, die Lösungen mit Argon begast.

1. Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12) und 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13) in Benzol. – 1.1. *Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12)*. 2,00 g **12** [14] wurden in 200 ml Benzol während 18 Std. bestrahlt. Die Lösung wurde eingedampft und an 60 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Aus einer *ersten Fraktion* isolierte man durch Destillation bei 70°/12 Torr 0,327 g (34,4%) *Benzaldehyd*, führte diesen in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivat (Smp. 235°) über, welches durch IR.-Spektrum (KBr) und Mischprobe identifiziert wurde. Der Destillationsrückstand, 0,222 g, erwies sich nach Chromatographie an Kieselgel (Benzol) als Ausgangsmaterial.

1.1.1. *4,5-Diphenyl-3-oxazolin (17)*. Die zweite Fraktion enthielt eine Verbindung mit brauner Cer(IV)-sulfat-/Kaliumjodoplatinat-Farbreaktion. Präp. DC. (Hexan/Äther 2:1) lieferte 0,115 g (5,7%) 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (**17**), dessen nadelförmige Kristalle nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther bei 80–81° schmolzen. – UV.: λ_{\max} 245 (4,10). – IR. (CCl₄): 2850 (–CH₂–), 1628 (>C=N–). – NMR. (CDCl₃): 7,10–7,80 (*m*; 10 arom. H), 6,05 (*d* × *d*, $J_{5,2(\text{trans})} = + 5,59$ Hz, $J_{5,2(\text{cis})} = + 3,20$ Hz; H an C(5)), 5,88 und 5,81 (*m*; $J_{\text{gem}} = - 11,89$ Hz; H (*trans*) und H (*cis*) an C(2)).

1.1.2. *β -Aminochalkon (18)*. Aus der dritten Fraktion der Säulenchromatographie wurde eine Substanz mit blau-schwarzer Kaliumjodoplatinat-/Cer(IV)-sulfat-Farbreaktion erhalten. Nach präp. DC (Äther/Hexan 2:1) destillierte man das leicht gelbliche Öl, bei dem es sich um *β -Aminochalkon (18)* handelte, bei 130°/0,01 Torr. Ausbeute: 89 mg (4,5%). – UV.: λ_{\max} 248 (4,12), 351 (4,31); λ_{\min} 284 (3,38). – IR. (CCl₄): 3480 und 3340 (Aminogruppierung). – NMR. (CCl₄): 10,38 (breites *s*; N–H intramolekular gebunden); 7,95–7,00 (*m*; 10 arom. H); 6,16 (breites *s*; N–H frei); 6,00 (*s*; H an C(α)). – MS.: 223 (*M*⁺, 88), 222 (100), 146 (30), 117 (5), 105 (6), 104 (5), 103 (6), 91 (7), 77 (16).

C₁₅H₁₃NO (223,26) Ber. C 80,69 H 5,87 N 6,27% Gef. C 80,99 H 5,81 N 6,37%

1.1.3. *Hydrolyse von 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (17)*. 5 mg **17** erhitzte man mit wenig 2N wässr. Salzsäure 1 Std. unter Rückfluss. Nach beendeter Reaktion wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, erschöpfend mit Äther extrahiert, die Ätherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther entfernt. Der Rückstand, 2 mg, erwies sich nach Umkristallisation aus Äther/Hexan, Smp. 132–133°, aufgrund des IR.-Spektrums (CCl₄) und der Mischprobe als identisch mit *Benzoin*.

1.1.4. *Hydrolyse von β -Aminochalkon (18)*. 50 mg **18** wurden 20 Min. mit 2N wässr. Schwefelsäure unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend sättigte man die Lösung mit Natriumcarbonat und extrahierte erschöpfend mit Äther. Nach Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung kristallisierte man den Rückstand 2mal aus Hexan um. Die schwach gelblich gefärbten Kristalle vom Smp. 74–76° ergaben keine Misch-Smp.-Depression mit *Dibenzoylmethan*; ebenso waren die IR. Spektren (CCl₄) der beiden Verbindungen identisch.

1.2. Herstellung von 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13). 32,40 g Natriumchlorid und 50,80 g Nitrosylschwefelsäure wurden gut vermischt, in einem Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und das entstandene Nitrosylchlorid in 100 ml Äther unter externer Kühlung mittels Eis-Kochsalz-Gemisch aufzufangen. 12,40 g *p*-Tolualdoxim, gelöst in Äther, versetzte man bei –5° unter Umrühren mit ca. 50 ml der Nitrosylchloridlösung. Die entstandene dunkel-

grüne Lösung verlor beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur unter heftigem Aufschäumen an Farbintensität. Nach beendeter Gasentwicklung wurden zuerst 7,20 g Styrol, dann, unter Umrühren und externer Kühlung mit Eis, 50 ml einer 14proz. Natriumhydroxydlösung zugetropft. Nach 1 Std. wurde filtriert, die Ätherphase abgetrennt, diese mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen des Äthers und wiederholtes Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol ergab 4,35 g (20%) 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (**13**) als farblose Kristalle vom Smp. 99,1–99,7°. – UV.: λ_{\max} 256 (4,31); λ_{\min} 2,31 (3,64). – IR. (CCl_4): 1596 ($>\text{C}=\text{N}-$). – NMR. (60 MHz; CDCl_3): 7,75–7,00 (*m*; 9 arom. H); 5,69, 3,67, 3,34 (*ABX*-System; H an C(5), 2 H an C(4)); $J_{AX} = J_{4,5} \approx 11,0$ Hz, $J_{BX} = J_{4',5} \approx 8,5$ Hz, $J_{AB} = J_{4,4'} \approx -16,5$ Hz; 2,36 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe an C(3)). – MS.: 237 (M^+ , 85), 236 (23), 220 (12), 207 (19), 133 (22), 131 (16), 117 (10), 115 (15), 105 (20), 104 (100), 103 (13), 91 (27), 89 (9), 78 (16), 77 (23), 65 (14), 63 (8), 51 (15), 50 (6).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 81,23 H 6,41 N 6,01%

1.3. **Bestrahlung von 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13)**. 1.50 g **13** wurden während 18 Std. in 150 ml Benzol mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner unter Argon bei 11–12° bestrahlt. Eindampfen der gelb gefärbten Lösung, gefolgt von Chromatographie an 50 g Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1), lieferte eine erste Fraktion, welche nach Destillation bei 85°/11 Torr 148 mg eines Öls ergab, in welchem durch Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten neben weiteren, nicht identifizierten Produkten, zur Hauptsache Benzaldehyd und *p*-Tolunitril nachgewiesen werden konnte. Der Destillationsrückstand, 190 mg nach präp. DC. (Hexan/Aceton 2:1), erwies sich laut DC. als unverändertes Ausgangsmaterial.

1.3.1. 4-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-3-oxazolin (**19**). Eine zweite Fraktion, die mit Cer(IV)-sulfat-/Kaliumjodoplatinat-Lösung eine braune Farbreaktion zeigte, wurde auf einer präp. DC.-Platte mit Äther/Hexan 2:1 chromatographiert. Zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan/Aceton ergab 76 mg (5%) **19** als farblose Kristalle vom Smp. 90–91°. – UV.: λ_{\max} 254 (4,16). – IR. (CCl_4): 1627 ($>\text{C}=\text{N}-$). – NMR. (CDCl_3): 7,66–7,02 (*m*; 9 arom. H); 6,04 (*d* × *d*, $J_{5,2(\text{trans})} = + 5,59$ Hz, $J_{5,2(\text{cis})} = + 3,09$ Hz; H an C(5)); 5,86 und 5,81 (*m*, $J_{\text{gem}} = - 12,03$ Hz; H (*trans*) und H (*cis*) an C(2)); 2,29 (*s*; arom. CH_3). – MS.: 237 (M^+ , 16), 165 (6), 132 (11), 131 (84), 121 (9), 119 (69), 117 (8), 116 (9), 105 (9), 92 (63), 90 (51), 89 (31), 77 (19), 65 (18), 64 (8), 63 (13), 51 (15).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 80,72 H 6,37 N 6,05%

1.3.2. 4-Methyl- β -aminochalkon (**20**). Das aus der nächsten Fraktion erhaltene Rohprodukt mit blau-schwarzer Kaliumjodoplatinat-/Cer(IV)-sulfat-Farbreaktion chromatographierte man auf einer präp. DC.-Platte, wobei das Elutionsmittel (Hexan/Äther 2:1) 2mal über die Platte laufen gelassen wurde. Destillation bei 127–132°/0,01 Torr lieferte 69 mg (4,6%) **20** als zähflüssiges, schwach gelbliches Öl. – UV.: λ_{\max} 252 (4,14), 357 (4,39); λ_{\min} 292 (3,42). – IR. (CHCl_3): 3480 und 3200 (Aminogruppe). – NMR. (CDCl_3): 10,40 (breites *s*; N–H gebunden); 8,00–7,15 (*m*; 9 arom. H); 6,24 (*s*; H an C(α)); 5,49 (breites *s*; N–H frei); 2,39 (*s*; arom. Methylgruppe). – MS.: 237 (M^+ , 71), 236 (100), 160 (33), 146 (22), 119 (8), 118 (11), 117 (20), 105 (10), 104 (9), 103 (13), 91 (28), 90 (7), 89 (7), 77 (28), 68 (8), 65 (16), 63 (7), 51 (16), 50 (5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 80,83 H 6,17 N 6,14%

1.3.3. Hydrolyse von 4-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-3-oxazolin (**19**). 18 mg **19** wurden 40 Min. in 1*n* wässr. Salzsäure unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, erschöpfende Ätherextraktion, Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat, Entfernen des Äthers und präp. DC. des Rohproduktes (13 mg) mit Hexan/Aceton 9:1. Der erhaltene α -(*p*-Methylbenzoyl)-benzylalkohol, dessen farblose Kristalle nach Umkristallisation aus Hexan/Aceton einen Smp. von 110–110,5° zeigten, wurde auf Grund des IR.-Spektrums (CHCl_3) und einer Mischprobe mit unabhängig synthetisiertem Material identifiziert.

1.3.4. Hydrolyse von 4-Methyl- β -aminochalkon (**20**). 20 mg **20** wurden 20 Min. in 2*n* wässr. Schwefelsäure unter Rückfluss erhitzt. Das Hydrolyseprodukt wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand aus Hexan/Aceton umkristallisiert, wobei 15 mg *p*-Toluoyl-benzoyl-methan vom Smp. 84,5° erhalten werden konnten. Ein Misch-Smp. mit der authentischen Verbindung ergab keine Depression; die IR.-Spektren (CHCl_3) der beiden Verbindungen erwiesen sich ebenfalls als identisch.

1.4. Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12) in Gegenwart von Benzaldehyd-[carbonyl- ^{14}C] in Benzol. 1,500 g **12** in 150 ml Benzol ($c = 4,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) wurden mit 14,73 mg einer Probe von radioaktivem Benzaldehyd¹⁷⁾ ($c = 9,25 \cdot 10^{-4}\text{M}$) der spezifischen Aktivität von $1,117 \cdot 10^8$ dpm per Millimol versetzt und während 12 Std. bei 11–12° unter Argon bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Säulenchromatographie an 40 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 9:1. Die das 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (**17**) enthaltende Fraktion ($R_f \approx 0,41$) sammelte man. Das Rohprodukt wurde durch präp. DC. (Hexan/Äther 4:1) weiter gereinigt. Man erhielt auf diese Weise 96 mg (6,4%) dünnenschichtchromatographisch reine Substanz. Umkristallisieren aus Hexan/Äther (5mal), Hexan/Aceton (2mal) sowie Äthanol (einmal) lieferte 9,6 mg **17** vom Smp. 83,3–83,7° mit einer spezifischen Aktivität von $4,37 \cdot 10^4$ dpm/mg. Eine weitere Umkristallisation aus Äthanol ergab keine Abnahme der Aktivität. Bezogen auf eingesetzten radioaktiven Benzaldehyd, auf eine präp. Ausbeute von 96 mg und auf die gemessene Aktivität von $4,37 \cdot 10^4$ dpm/mg der bis zur Konstanz umkristallisierten Verbindung **17**, ergibt sich somit ein Einbau von $27 \pm 1\%$ des eingesetzten radioaktiven Benzaldehyds. Die Substanz wurde durch das IR.-Spektrum (CCl_4) identifiziert.

2. Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12) und 3-(p-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13) in Methanol. - 2.1. **Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12).**

1,20 g **12** wurden während 12 Std. in 120 ml Methanol bei 11–12° unter Argon bestrahlt. Nach Eindampfen der Photolyse Lösung wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) aufgearbeitet. Eine *erste Fraktion*, die ein Produkt mit gelb-bräunlicher Kaliumjodoplatinat-Farbreaktion enthielt, unterzog man einer präp. DC. (Hexan/Äther 9:1), wobei 118 mg eines gelben Öls erhalten wurden. Durch Destillation bei 55°/0,01 Torr konnte ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzonitril abgetrennt werden. Die Identifizierung dieser beiden leichtflüchtigen Photoprodukte erfolgte durch Vergleich des IR.-Spektrums (CCl_4) des Gemisches mit jenen der einzelnen Komponenten Benzaldehyd und Benzonitril.

2.1.1. *2-Phenylchinolin (27)*. Als Destillationsrückstand dieser ersten Fraktion erhielt man 61 mg (5,5%) einer kristallinen Substanz, die nach 3maliger Umkristallisation aus Hexan/Äther bei 79° schmolz. Die Verbindung erwies sich aufgrund des IR.-Spektrums (CCl_4) sowie der Mischprobe als identisch mit unabhängig synthetisiertem 2-Phenylchinolin.

2.1.2. *4-Hydroxymethyl-2-phenyl-chinolin (28)*. Die zweite Fraktion, die bei der Säulenchromatographie anfiel, enthielt eine im Vergleich zu **27** sehr polare Substanz. Reinigung durch präp. DC. (Äther/Hexan 1:1) lieferte 21 mg (1,6%) einer im DC. einheitlichen Substanz von inhomogener, fester Beschaffenheit. Die Substanz erwies sich aufgrund ihres DC. sowie ihres MS. als identisch mit **28**, das durch Bestrahlung von **27** in Methanol in Gegenwart von Benzophenon erhalten wurde (vgl. Abschnitt 4.2).

2.2. **Bestrahlung von 3-(p-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13).** 1,50 g **13** bestrahlte man während 15 Std. in 150 ml Methanol bei 11–12° unter Argon. Nach Eindampfen der gelben Lösung chromatographierte man an 50 g Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1). Aus einer ersten Fraktion wurden zunächst durch Destillation bei 55°/0,01 Torr leichtflüchtige Photoprodukte (43 mg) abgetrennt, die in einem späteren Versuch (vgl. unter 2.2.5) näher untersucht wurden.

2.2.1. *2-(p-Tolyl)-chinolin (29)*. Den Destillationsrückstand der ersten Fraktion verteilte man auf zwei präp. DC.-Platten und chromatographierte mit Hexan/Aceton 20:3, wobei man eine Trennung in zwei Komponenten erhielt. Eluieren des schneller laufenden Bandes ergab 105 mg (7,5%) 2-(p-Tolyl)-chinolin (**29**), das nach Umkristallisation aus Äthanol einen Smp. von 83–84° (farblose Kristalle) zeigte. Die Identifizierung von **29** erfolgte aufgrund einer Mischprobe mit der authentischen Verbindung sowie anhand seiner spektroskopischen Daten. – UV.: λ_{max} 263 (4,47), 325 (3,95); λ_{min} 241 (4,20), 305 (3,86). – IR. (CCl_4): 1612, 1600, 1498 (Aromatenbanden). –

¹⁷⁾ 0,10 mCi Benzaldehyd-[carbonyl- ^{14}C]; spezifische Aktivität: 21,4 mCi/mg (*Radiochemical Centre* Amersham, Buckinghamshire, England). Zu dieser radioaktiven Probe wurden 91,82 mg reiner Benzaldehyd gegeben und unter Argon gut durchmischt. Davon entnahm man 3,93 mg und löste diese zusammen mit 10,80 mg reinem, inaktiven Benzaldehyd in 150 ml Benzol. Spezifische Aktivität des so verdünnten Benzaldehydes: $1,117 \cdot 10^8$ dpm per mmol bzw. $1,05 \cdot 10^8$ dpm/mg.

NMR. (CCl_4): 8,25–7,05 (*m*; 10 arom. H); 2,41 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). – MS.: 219 (M^+ , 100), 218 (30), 217 (17), 204 (12), 110,5 (8), 109,5 (17).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}$ (219,23) Ber. C 87,64 H 5,98 N 6,39% Gef. C 87,74 H 5,93 N 6,32%

Das Eluat des langsamer laufenden Bandes enthielt 145 mg *Ausgangsmaterial 13*, das aufgrund seines dünn-schichtchromatographischen Verhaltens (mehrere Elutionsmittel) identifiziert wurde.

2.2.2. *anti-p-Tolyl-cis-styryl-ketoxim* (*anti, cis-30*) und *syn/anti-p-Tolyl-trans-styryl-ketoxim* (*syn/anti, trans-30*)¹⁸. Die zweite Fraktion, die bei der Säulenchromatographie anfiel (71 mg), chromatographierte man auf einer präp. DC.-Platte mit Chloroform/Äther 100:13, wobei zwei, jedoch nicht vollständig getrennte Banden ($R_f \approx 0,43$ bzw. $R_f \approx 0,38$) erhalten wurden. Eluieren der oberen Zone führte zur Anreicherung von *anti, cis-30*; entsprechend war das Eluat der unteren Zone mit *syn/anti, trans-30* angereichert. Die beiden so erhaltenen Fraktionen wurden ein weiteres Mal auf je einer präp. DC.-Platte mit demselben Elutionsmittel chromatographiert und die Eluate der oberen bzw. der unteren Bande getrennt aufgearbeitet; man erhielt 24,5 mg (1,6%) *anti, cis-30* sowie 37 mg (2,5%) *syn/anti, trans-30* als dünn-schichtchromatographisch einheitliche Produkte.

NMR. (CDCl_3) des Rohmaterials¹⁸) *anti, cis-30*: 8,64 (breites *s*; 1 Oxim-H); 7,55–6,95 (*m*; 9 arom. H); 6,93 und 6,40 (2 *d* mit $J \approx 12,5$ Hz; 2 Vinylprotonen)¹⁹); 2,26 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). Die Substanz schmolz nach wiederholter Umkristallisation aus Hexan/Äther bei 118–121,7° und erwies sich aufgrund ihres dünn-schichtchromatographischen Verhaltens sowie des IR.-Spektrums (CCl_4) als identisch mit *authentischem anti, cis-30* (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Im Gegensatz zu *anti, cis-30* wurde die *trans-Verbindung 30* nicht als einheitliches Stereoisomeres sondern als *syn/anti*-Isomerengemisch erhalten. – NMR. (CDCl_3) des Rohproduktes *syn/anti, trans-30*: 7,60–7,00 (*m*; arom. H); 7,68 und 6,82 (2 *d* mit $J \approx 16,5$ Hz; Vinylprotonen von *anti, trans-30*)¹⁹); 7,06 und 6,50 (2 *d* mit $J \approx 16$ Hz; Vinylprotonen von *syn, trans-30*)¹⁹); 2,39 (*s*; 3 Methylprotonen der Tolylgruppe). Da die Absorptionssignale der Vinylprotonen von *syn*- und *anti, trans-30* teilweise dem Multiplett der arom. Protonen überlagert sind und zudem in diesem Bereich noch Verunreinigungen absorbieren, lässt sich aus der Integrationskurve das *syn/anti*-Isomerenverhältnis nicht quantitativ ableiten. Ein qualitativer Vergleich der Intensitäten der entsprechenden Absorptionssignale zeigt jedoch, dass die Bildung der *syn, trans*-Komponente **30** gegenüber der *anti, trans*-Komponente **30** leicht bevorzugt erfolgte. Nach Umkristallisation aus Hexan/Äther schmolz das Gemisch im Bereich von 124–144°. Das IR.-Spektrum (CCl_4) des gereinigten Produktes erwies sich im Wesentlichen als identisch mit jenem von unabhängig synthetisiertem *trans-30*, das als *syn/anti*-Isomerengemisch der Zusammensetzung *syn, trans-30/anti, trans-30* = ca. 2:3 vorlag (vgl. Abschnitt 3.1).

2.2.3. *4-Methyl- β -aminochalkon (20)*. Kontrolle der dritten Fraktion der Säulenchromatographie in mehreren Elutionsmitteln ergab das Vorliegen einer Verbindung, deren dünn-schichtchromatographisches Verhalten jenem von 4-Methyl- β -aminochalkon (**20**), erhalten aus der Bestrahlung von 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (**13**) in Benzol (siehe Abschnitt 1.3), entsprach. Präp. DC. (Benzol/Essigester 4:1) lieferte 13 mg (0,9%) **20**, das als hellgelbes Öl bei 130°/0,01 Torr destillierte. Die MS. sowie die IR.-Spektren (CHCl_3) der in Benzol und Methanol erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als identisch.

2.2.4. *4-Hydroxymethyl-2-(p-tolyl)-chinolin (32)*. Aus der letzten Fraktion, die bei der Säulenchromatographie anfiel, isolierte man nach präp. DC. (Benzol/Essigester 4:1) 7 mg (ca. 0,5%) eines gelblichen, zähflüssigen Öls, das bei 170°/0,01 Torr destilliert wurde. Die Verbindung erwies sich nach DC., MS. und IR.-Spektrum (CHCl_3) als identisch mit **32**, welches aus der Bestrahlung von 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**) in Methanol erhalten wurde (siehe Abschnitt 4.3).

2.2.5. *Untersuchung der bei der Photolyse von 3-(p-Tolyl)-5-phenyl-2-isoxazolin (13) gebildeten leichtflüchtigen Photoprodukte*. 1,50 g **13** wurden unter den im Versuch 2.2 angeführten Bedingungen während 15 Std. bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ent-

¹⁸) Durch Umkristallisation hätte in einem *syn/anti*-Stereoisomerengemisch möglicherweise

¹⁹) eines der beiden Stereoisomeren diskriminiert werden können.

Eine eindeutige Zuordnung ist für die beiden einzelnen Protonen an C(α) und C(β) der Styrylgruppe nicht möglich.

fernt und aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation bei 55°/0,01 Torr die leichtflüchtigen Photoprodukte (47 mg) abgetrennt. Durch gas-chromatographischen Retentionszeitenvergleich mit den authentischen Verbindungen konnten in dem erhaltenen Öl die Komponenten *Benzaldehyd*, *p-Tolunitril* und *p-Tolualdehyd* nachgewiesen werden.

2.3. 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (17) durch Bestrahlung von 3-Phenyl-2H-azirin (23, R=H) in Gegenwart von Benzaldehyd. 422 mg 3-Phenyl-2H-azirin und 390 mg Benzaldehyd wurden während 6 $\frac{1}{4}$ Std. in 78 ml Benzol unter Argon bei 11–12° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Rohprodukt wurde auf 2 präp. DC.-Platten verteilt und mit Hexan/Äther 2:1 chromatographiert. Die schneller laufende Fraktion enthielt 26 mg Ausgangsmaterial; die langsamer laufende lieferte 518 mg (62%) 4,5-Diphenyl-3-oxazolin (17), das nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan/Äther bei 82,5–83,3° schmolz (farblose Kristalle). Aufgrund des IR.-Spektrums (CCl₄) sowie einer Mischprobe erwies sich die Verbindung als identisch mit 17, erhalten aus der Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (12) in benzolischer Lösung (vgl. Abschnitt 1.1.1).

3. Bestrahlung von Aryl-styryl-ketoximen. – 3.1. Darstellung von syn/anti-p-Tolyl-trans-styryl-ketoxim (syn/anti, trans-30). 5,55 g *trans*-4'-Methyl-chalkon und 2,50 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 50 ml Äthanol und 3,8 ml reinem Pyridin 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach entfernte man den Alkohol unter vermindertem Druck, nahm den Rückstand mit Wasser auf und extrahierte erschöpfend mit Äther. Die Ätherlösung trocknete man über Natriumsulfat, dampfte den Äther ab und kristallisierte den Rückstand 3mal aus Äthanol/Wasser sowie einmal aus Hexan um. Man erhielt 4,20 g (72%) *p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim vom Smp. 128–138°, das laut NMR.-Spektrum (CDCl₃) in Form eines *syn/anti*-Isomeren-gemisches¹³ der Zusammensetzung *syn,trans-30/anti,trans-30* = ca. 2:3 vorlag. – UV.: λ_{\max} 291 (4,37); λ_{\min} 239 (4,00). – IR. (CCl₄): 3570, 3230 (OH), 1618 (Aromatenbande). – NMR. (CDCl₃): 10,0 (breites *s*; 1 Oxim-H); 7,56–7,10 (*m*; 9 arom. H); 7,68 und 6,81 (2 *d* mit *J* \approx 16,5 Hz; Vinylprotonen in *anti,trans-30* ca. 1,2 H); 7,07 und 6,52 (2 *d* mit *J* \approx 16 Hz; Vinylprotonen in *syn,trans-30*, ca. 0,8 H)¹⁹; 2,39 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). – MS.: 237 (*M*⁺, 55), 236 (100), 221 (15), 220 (68), 119 (16), 118 (8), 115 (8), 109,5 (7), 105 (10), 104 (5), 103 (12), 102 (11), 91 (22), 89 (8), 78 (5), 77 (25), 65 (12), 63 (7), 51 (11).

C₁₆H₁₅NO (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 80,76 H 6,56 N 5,89%

3.1.1. Isolierung von anti-p-Tolyl-trans-styryl-ketoxim (anti,trans-30) aus dem syn/anti-Isomeren-gemisch. Sowohl die *syn*- wie die *anti*-Komponente des im Versuch 3.1 erhaltenen Stereoisomeren-gemisches *syn/anti,trans-30* zeigten in einer Serie getesteter Elutionsmittel weitgehend ähnliches oder identisches dünn-schicht-chromatographisches Verhalten. Die Isolierung einer Probe von *anti,trans-30* konnte erreicht werden, indem man 210 mg *syn/anti,trans-30* auf 4 präp. DC.-Platten verteilte und mit Hexan/Aceton 9:1 chromatographierte. Um einigermaßen ein breites Band der sich auf der Platte überlagernden Stereoisomeren zu erhalten, war es notwendig, das Elutionsmittel 8 aufeinanderfolgende Male über die Platten laufen zu lassen. Das obere Drittel dieses Bandes eluierte man und erhielt nach Umkristallisation aus Hexan/Äther 62 mg farblose Kristalle vom Smp. 128–132° eines laut NMR.-Spektrum stereochemisch einheitlichen Oxims. Aufgrund des im Versuch 3.1.2 erhaltenen Beckmann-Umlagerungsproduktes, nämlich *trans-Zimtsäure-p-toluidid* (38) handelte es sich bei dem isolierten Stereoisomeren um *anti,trans-30*. – NMR. (CDCl₃): 9,90 (breites *s*; 1 Oxim-H); 7,67 und 6,81 (2 *d*, *J* \approx 16,5 Hz; 2 Vinylprotonen)¹⁹; 7,56–7,10 (*m*; 9 arom. H); 2,38 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe).

3.1.2. Beckmann-Umlagerung von anti-p-Tolyl-trans-styryl-ketoxim (anti,trans-30) in trans-Zimtsäure-p-toluidid (38). 62 mg *anti,trans-30* erhitzte man 2 $\frac{1}{2}$ Std. in reiner Ameisensäure unter Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser aufgenommen, anschliessend mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösungen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers kristallisierte man den Rückstand aus Hexan/Äther um. Man erhielt 47 mg (76%) *trans*-Zimtsäure-p-toluidid vom Smp. 166–167°. – UV.: λ_{\max} 292 (4,43); λ_{\min} 244 (3,78). – IR. (KBr): 3430, 3230 (>N–H), 1670 (Amidbande). – NMR. (CDCl₃): 7,80 (breites *s*; 1 Amid-H); 7,72 und 6,58 (2 *d* mit *J* \approx 16 Hz; 2 Vinylprotonen); 7,65–7,00 (*m*; 9 arom. H); 2,31 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). –

MS.: 237 (M^+ , 38) 132 (11), 131 (100), 108 (7), 107 (85), 104 (5), 103 (45), 102 (5), 78 (5), 77 (28), 51 (7).

$C_{16}H_{15}NO$ (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 81,06 H 6,36 N 5,66%

3.1.3. Beckmann-Umlagerung von anti-*p*-Tolyl-*cis*-styryl-ketoxim (anti, *cis*-**30**) in *cis*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**31**). 14 mg des im Versuch 3.2.2 isolierten anti, *cis*-**30** wurden 4 Std. in Ameisensäure unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.1.2 beschrieben, wobei man nach präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) und Umkristallisation aus Hexan/Äther 9 mg (65%) *cis*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**31**) vom Smp. 102,7° erhielt. – UV.: λ_{\max} 266 (4,03); λ_{\min} 248 (3,96). – IR. (CCl_4): 3420, 3290 ($>N-H$), 1680 (Amidbande). – NMR. ($CDCl_3$): 7,60–6,90 (*m*; 9 arom. H); 6,87 und 6,08 (2 *d* mit $J \approx 12$ Hz; 2 Vinylprotonen); 2,38 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). – MS.: 237 (M^+ , 42), 132 (10), 131 (80), 107 (100), 106 (16), 104 (7), 103 (39), 102 (6), 77 (31), 76 (6), 51 (11).

3.2. Bestrahlung von syn/anti-*p*-Tolyl-*trans*-styryl-ketoxim (syn/anti, *trans*-**30**) in Methanol. 1,50 g des im Versuch 3.1 erhaltenen syn/anti, *trans*-**30** (syn/anti-Isomerenverhältnis ca. 2/3) wurden während 34 Std. in 140 ml Methanol unter Argon bei 11–12° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Entfernen des Methanols löste man das gelbe, kristalline Reaktionsgemisch in wenig Aceton und chromatographierte an 40 g Kieselgel mit Chloroform/Äther (100:13).

3.2.1. 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**). Als erste erhielt man eine Fraktion, die eine Verbindung mit demselben dünn-schichtchromatographischen Verhalten wie 2-(*p*-Tolyl)-chinolin enthielt. Die weitere Reinigung dieses Produktes erfolgte durch präp. DC. (Hexan/Äther 20:3), wobei ein gelbes Öl erhalten wurde, das beim längeren Aufbewahren im Kühlschrank in ein kristallines Produkt überging. Man kristallisierte dreimal aus Hexan/Äther und einmal aus Äthanol um und erhielt, nachdem die Mutterlauge ebenfalls durch präp. DC. und Umkristallisation aufgearbeitet worden war, insgesamt 35 mg (2,5%) **29** vom Smp. 82–83° (farblose Kristalle). Ein Misch-Smp. mit der authentischen Verbindung ergab keine Depression; ebenso waren die IR.-Spektren ($CHCl_3$) der beiden Substanzen identisch.

3.2.2. anti-*p*-Tolyl-*cis*-styryl-ketoxim (anti, *cis*-**30**). Die zweite Fraktion (810 mg) der Säulen-chromatographie enthielt gemäss DC. (Chloroform/Äther 100:13) Ausgangsmaterial ($R_f \approx 0,39$) sowie ein zweites Produkt ($R_f \approx 0,43$), bei dem es sich um anti, *cis*-**30** handelte. Eine quantitative chromatographische Trennung der beiden Verbindungen erwies sich infolge des ähnlichen dünn-schichtchromatographischen Verhaltens, der relativ geringen Löslichkeit in den getesteten Elutionsmitteln sowie der verhältnismässig grossen Substanzmengen als nicht möglich. Dagegen konnte durch präp. DC. eine Probe von anti, *cis*-**30** isoliert werden, indem je 100 mg Substanz auf drei präp. DC.-Platten aufgetragen und mit Chloroform/Äther 100:13 2mal nacheinander chromatographiert wurden. Das obere Viertel der sich überlagernden Banden wurde eluiert; die gesammelten Eluate der drei Platten enthielten insgesamt 82 mg anti, *cis*-**30**, dessen farblose Kristalle nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan/Aceton bei 119–121,3° schmolzen. Laut NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) lag das isolierte Oxim in stereochemisch einheitlicher Form vor. Die Zuordnung der syn-Konfiguration wurde aufgrund des im Versuch 3.1.3 erhaltenen Beckmann-Umlagerungsproduktes, nämlich *cis*-Zimtsäure-*p*-toluidid (**31**), getroffen. – UV.: λ_{\max} 257 (4,25); λ_{\min} 232 (4,09). – IR. (CCl_4): 3570, 3240 (O–H). – NMR. ($CDCl_3$): 8,66 (breites *s*; 1 Oxim-H); 7,55–6,90 (*m*; 9 arom. H); 6,92 und 6,39 (2 *d* mit $J \approx 12,5$ Hz; 2 Vinylprotonen)¹⁹; 2,26 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe). – MS.: 237 (M^+ , 52), 236 (100), 221 (17), 220 (82), 219 (6), 106 (9), 105 (20), 104 (9), 103 (16), 102 (15), 91 (37), 90 (9), 89 (16), 78 (13), 77 (43), 76 (9), 52 (9), 51 (31), 50 (15).

$C_{16}H_{15}NO$ (237,29) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 80,76 H 6,21 N 5,85%

Die Eluate der verbleibenden unteren Zone erwiesen sich dünn-schichtchromatographisch als Gemisch von Ausgangsmaterial und anti, *cis*-**30**.

3.3. Bestrahlung von anti-Phenyl-*trans*-styryl-ketoxim (anti, *trans*-**39**) in Methanol. Aufgrund des Smp. von 114–116° (vgl. [28], anti, *trans*-**39**: Smp. 113–114°) sowie der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen (siehe unten) lag das nach einer Vorschrift von Unterhalt [28] erhaltene Phenyl-*trans*-styryl-ketoxim in Form des Stereoisomeren anti, *trans*-**39**

vor. – NMR. (60 MHz, CDCl_3): 9,25 (breites s; 1 Oxim-H); 7,90 und 7,00 (2 d mit $J \approx 17$ Hz; 2 Vinylprotonen)¹⁹); 7,90–7,40 (m; 10 arom. H).

1,68 g *anti,trans*-**39** wurden, wie unter 3.2 beschrieben, während 75 Std. in 150 ml Methanol bestrahlt. Das entstandene gelbe, zähflüssige Öl wurde an 55 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 10:1 chromatographiert.

3.3.1. *2-Phenylchinolin* (**27**). Aus der ersten Fraktion (143 mg), die bei der Säulenchromatographie anfiel, erhielt man nach präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) 93 mg (6%) einer ölig-kristallinen Substanz mit hellblauer Fluoreszenz (UV.-Licht: $\lambda = 254$ nm). Umkristallisieren aus Hexan/Äther, wobei man die Mutterlauge wiederum durch präp. DC. und Umkristallisation aufarbeitete, lieferte schliesslich 31 mg (2%) reines **27** vom Smp. 79–81°, identifiziert durch IR.-Spektrum (CCl_4) sowie durch Mischprobe mit der authentischen Verbindung.

3.3.2. *anti-Phenyl-cis-styryl-ketoxim* (*anti,cis*-**39**). Die zweite Fraktion der Säulenchromatographie (830 mg) zeigte bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle (Benzol/Essigester 9:1) zwei eng beieinanderliegende Flecke, wovon der eine ($R_f \approx 0,37$) dem Ausgangsmaterial, der andere ($R_f \approx 0,43$) *anti,cis*-**39** entsprach. Aus den im Versuch 3.2.2 angegebenen Gründen wurde auf eine quantitative Trennung der *cis/trans*-Isomeren verzichtet. Zur Identifizierung von *anti,cis*-**39** wurden jedoch 100 mg des Isomerenmischens 2mal nacheinander auf derselben präp. DC.-Platte mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Eluieren der oberen der beiden eng benachbarten Banden lieferte eine Probe von *anti,cis*-**39**, die aus Hexan/Äther umkristallisiert wurden: Smp. 118–120° (farblose Kristalle). – UV.: λ_{max} 255 (4,31); λ_{min} 230 (4,10). IR. (CHCl_3): 3550, 3260 (O–H). – NMR. (CDCl_3): 9,12 (breites s; 1 Oxim-H); 7,70–7,00 (m; 10 arom. H); 6,97 und 6,48 (2 d mit $J \approx 12,5$ Hz; 2 Vinylprotonen). – MS.: 223 (M^+ , 46), 222 (100), 207 (13), 206 (76), 205 (14), 191 (7), 128 (20), 115 (9), 104 (12), 103 (20), 102 (7), 78 (7), 77 (43), 76 (10), 75 (5).

3.4. *Bestrahlung von anti-Phenyl-trans-(α -methylstyryl)-ketoxim* (*anti,trans*-**40**) *in Methanol*. *anti,trans*-**40** wurde analog der von Unterhalt [28] zur Darstellung von Phenyl-*trans*-styryl-ketoxim (*trans*-**39**) angegebenen Methode hergestellt. Die Zuordnung²⁰ der *anti*-Stereochemie für die zur Bestrahlung eingesetzte Verbindung wurde auf Grund ihres Smp. von 133,5–135° getroffen (vgl. [28]; *anti,trans*-**40**: Smp. 134–135°). – NMR. (60 MHz; CDCl_3): 8,35 (breites s; 1 Oxim-H); 7,85–7,25 (m; 10 arom. H); 6,75 (g mit $J \approx 1$ Hz; H an C(β) des Styrylrestes); 1,90 (d mit $J \approx 1$ Hz; 3 H der Methylgruppe an C(α)).

1,50 g *anti,trans*-**40** wurden in 150 ml Methanol, wie unter 3.2 beschrieben, während 32 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Chromatographie an 45 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 20:3.

3.4.1. *4-Methyl-2-phenyl-chinolin* (**41**). Die erste Fraktion wurde durch präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) gereinigt, wobei 37 mg (2,7%) Rohprodukt anfielen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan/Äther lieferte unter Aufarbeitung der Mutterlauge 18 mg (1,3%) 4-Methyl-2-phenyl-chinolin vom Smp. 64–64,5° (farblose Kristalle). Das Photoprodukt **41** wurde aufgrund einer Mischprobe mit unabhängig synthetisiertem 4-Methyl-2-phenyl-chinolin identifiziert; die beiden Verbindungen ergaben zudem identische IR.-Spektren (CCl_4).

3.4.2. Ein DC. der zweiten Fraktion (893 mg) zeigte hauptsächlich das Vorliegen von Ausgangsmaterial an. *anti-Phenyl-cis-(α -methylstyryl)-ketoxim* (*anti,cis*-**40**), für das in Analogie zu den in den Versuchen 3.2.2, 3.3.2 und 3.5.2 erhaltenen Aryl-styryl-ketoximen *anti,cis*-**30**, *anti,cis*-**39** und *anti,cis*-**42** eine etwas grössere Fließgeschwindigkeit als für *anti,trans*-**40** zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen war auf der DC.-Platte ein schwacher Fleck eines im Vergleich zu *anti,trans*-**40** etwas polareren Produktes zu erkennen. – Ein Versuch, eine Probe dieser Verbindung zu isolieren, wobei 100 mg Substanz auf eine präp. DC.-Platte gebracht und mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert wurden, lieferte jedoch nur 3 mg eines Öls. Dieses erwies sich dünnschichtchromatographisch als nicht einheitlich und wurde deshalb nicht mehr weiter untersucht.

3.5. *Bestrahlung von anti-Phenyl-trans-(p-methylstyryl)-ketoxim* (*anti,trans*-**42**) *in Methanol*. Das zur Bestrahlung eingesetzte Oxim lag gemäss seines Smp. von 128–134° (vgl. [28]; *anti,trans*-**42**: Smp. 132–133°) sowie der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen

²⁰) Aus dem NMR.-Spektrum (60 MHz; CDCl_3) lässt sich keine eindeutige Aussage bezüglich der *syn/anti*-Stereochemie ableiten.

als Stereoisomeres *anti,trans*-**42** vor. – NMR. (60 MHz; CDCl_3): 9,10 (breites s; 1 Oxim-H); 7,68 und 6,82 (2 *d* mit $J \approx 16,5$ Hz; 2 Vinylprotonen)¹⁹); 7,65–7,00 (*m*; 9 arom. H); 2,37 (*s*; 3 Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe).

Die Photolyse von 1,16 g *anti,trans*-**42** in 120 ml Methanol erfolgte unter den im Versuch 3.2 angegebenen Bedingungen während 48 Std. Nach Entfernen des Methanols chromatographierte man an 40 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 9:1.

3.5.1. 7-Methyl-2-phenyl-chinolin (**43**). Die erste Fraktion, die aus der Säulenchromatographie anfiel, wurde auf zwei präp. DC.-Platten aufgetragen und mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert; man erhielt 88 mg (8,2%) **43** als Rohprodukt. Spuren einer leichtflüchtigen Verunreinigung wurden durch Destillation bei 30–50°/0,02 Torr entfernt. Der Rückstand ergab nach 3maliger Umkristallisation aus Äthanol 26 mg (2,5%) reines **43** vom Smp. 97–99°. Ein Misch-Smp. mit der authentischen Verbindung ergab keine Depression, ebenso erwiesen sich die IR-Spektren (CHCl_3) der beiden Verbindungen als identisch.

3.5.2. *anti*-Phenyl-*cis*-(*p*-methylstyryl)-hetoxim (*anti, cis*-**42**). Die zweite Fraktion der Säulenchromatographie (540 mg) enthielt Ausgangsmaterial (Rf (in Benzol/Essigester 9:1) $\approx 0,42$) sowie *anti, cis*-**42** (Rf $\approx 0,46$). Auf eine quantitative Abtrennung von *anti, cis*-**42** wurde aus den im Versuch 3.2.2 angeführten Gründen verzichtet; dagegen wurde zwecks Identifizierung eine Probe von *anti, cis*-**42** aus dem Isomerenmischungs isoliert, indem man 400 mg Substanz auf 4 präp. DC.-Platten verteilte und mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographierte. Aus der oberen der beiden eng beieinanderliegenden Banden konnte *anti, cis*-**42** eluiert werden, das nach 4maligem Umkristallisieren aus Hexan/Aceton bei 122,5–125,5° schmolz. – UV.: λ_{max} 253 (4,29); λ_{min} 231 (4,12). – IR. (CHCl_3): 3540, 3230 (O–H). – NMR. (CDCl_3): 8,97 (breites s; 1 Oxim-H); 7,70–6,90 (*m*; 9 arom. H); 6,92 und 6,37 (2 *d* mit $J \approx 12$ Hz, 2 Vinylprotonen)¹⁹); 2,20 (*s*; 3 Methylprotonen). – MS.: 237 (M^+ , 100), 236 (90), 221 (20), 220 (100), 219 (22), 204 (10), 191 (10), 189 (10), 165 (11), 142 (21), 128 (10), 118 (10), 117 (19), 116 (21), 115 (70), 105 (20), 104 (15), 103 (15), 102 (16), 101 (15), 91 (55), 89 (21), 78 (14), 77 (58), 75 (11), 65 (32), 63 (16).

4. Bestrahlung von 2-Phenylchinolin (**27**) und 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**) in Methanol. – 4.1. **Bestrahlung von 2-Phenylchinolin (**27**) unter verschiedenen Bedingungen.**

Es wurden 4 Proben zu je 25 ml einer an 2-Phenylchinolin $2,44 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ methanolischen Lösung zubereitet und mit Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners während 9 Std. bei 11–12° wie folgt bestrahlt: Probe 1: Unter Einleiten von Argon; Probe 2: Unter Einleiten von Argon und in Gegenwart von 12,5 Mol-% Benzophenon; Probe 3: Unter Luftsauerstoff; Probe 4: Unter Luftsauerstoff, jedoch in Gegenwart von 12,5 Mol-% Benzophenon. Nach beendeter Bestrahlung zeigten die Proben 2, 3 und 4 bei der dünn-schichtchromatographischen Kontrolle mit zunehmender Intensität das Auftreten eines polaren Photoproduktes mit hellblauer Fluoreszenz ($\text{UV}_{254 \text{ nm}}$) und braun-schwarzer Farbreaktion (Cer(IV)-sulfat-/Kaliumjodoplatinatlösung) an. Im DC. der Probe 1 dagegen war die Bildung dieses Photoproduktes nur durch einen Fleck von äusserst geringer Intensität angedeutet. Sämtliche Proben enthielten unreactiertes Ausgangsmaterial; Proben 2, 3 und 4 enthielten im Wesentlichen noch Produkte, die unter Verwendung von Benzol/Essigester 5:2 als Elutionsmittel keine oder nur sehr geringe Fließgeschwindigkeiten zeigten.

Das erwähnte Photoprodukt mit braun-schwarzer Farbreaktion entsprach nach DC. dem im Versuch 2.3 aus der Photolyse von 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (**12**) erhaltenem Photoprodukt **28**. Wie sich aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen ergab, handelt es sich dabei um 4-Hydroxymethyl-2-phenyl-chinolin (**28**).

4.2. **Präparative Bestrahlung von 2-Phenylchinolin (**27**).** 1,20 g **27** wurden zusammen mit 0,06 g Benzophenon während 16 Std. in 120 ml Methanol bei 11–12° unter Argon mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographierte man an 40 g Kieselgel (Benzol/Essigester 4:1). Man erhielt zunächst 514 mg Ausgangsmaterial **27**, das aufgrund seines dünn-schichtchromatographischen Verhaltens in mehreren Elutionsmittelsystemen identifiziert wurde. Die zweite Fraktion, die 71 mg einer Substanz mit hellblauer Fluoreszenz ($\text{UV}_{254 \text{ nm}}$) enthielt, chromatographierte man auf einer präp. DC.-Platte (Hexan/Äther 1:1). Es wurden 52 mg (3,8%) 4-Hydroxymethyl-2-phenyl-chinolin (**28**) als dünn-schichtchromatographisch einheitliche Substanz isoliert. Das so erhaltene gelbliche, zähflüssige Öl konnte durch Anreiben in Äther unter Eiskühlung in eine feste Masse übergeführt werden. Nach wiederholtem Umlösen aus Hexan/Aceton, Äthanol sowie Äther lag das Produkt nicht in Form

von Kristallen mit definierter Struktur, sondern lediglich als inhomogene feste Masse vor, die im Bereiche von ca. 50–75° schmolz. Das umgelöste Produkt zeigte bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle erneut das Vorhandensein von Verunreinigungen an (Zersetzung). Es wurde deshalb erneut durch präp. DC. (Benzol/Essigester 4:1) gereinigt. Eine anschliessende Destillation bei 170°/0,01 Torr lieferte das Photoprodukt **28** wiederum als zähflüssiges Öl, das folgende spektroskopische Daten zeigte: UV.: λ_{\max} 256 (4,56); λ_{\min} 235 (4,22) [vgl. UV. des Ausgangsmaterials **27**: λ_{\max} 254 (4,61); λ_{\min} 234 (4,26)]. – IR. (KBr): 3460 (O–H). – NMR. (Aceton- d_6): 8,40–7,10 (*m*; 10 arom. H); 5,21 (*s*; Methylen-H der CH_2OH -Gruppe an C(4) des Chinolinringes). – MS.: 235 (M^+ , 100), 234 (45), 217 (6), 206 (35), 205 (21), 204 (24), 128 (10), 103 (8), 102 (8), 101 (8), 77 (13), 75 (10), 51 (9).

4.3. **Bestrahlung von 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (29)**. 2,00 g **29** wurden zusammen mit 0,01 g Benzophenon in 200 ml Methanol während 22 Std. bei 11–12° bestrahlt. Die Photolyse erfolgte unter Luftsauerstoff. Zur Aufarbeitung chromatographierte man das Reaktionsgemisch an 70 g Kieselgel (Benzol/Essigester 4:1). Eluieren einer ersten Fraktion lieferte 760 mg *Ausgangsmaterial*, das aufgrund seines dünnschichtchromatographischen Verhaltens (mehrere Elutionsmittel) identifiziert wurde. Die zweite Fraktion (375 mg), die eine Substanz mit hellblauer Fluoreszenz (UV_{254nm}) enthielt, chromatographierte man auf zwei präp. DC.-Platten mit Chloroform/Äther 100:13. Dünnschichtchromatographische Kontrolle der Eluate ergab, dass das Photoprodukt noch nicht in genügender Reinheit vorlag. Die Substanz (295 mg) wurde deshalb ein weiteres Mal auf zwei präp. DC.-Platten verteilt und mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert; man erhielt schliesslich 215 mg (9,5%) eines zähflüssigen, dünnschichtchromatographisch einheitlichen Öls. Wie anhand einer Probe (ca. 40 mg) festgestellt wurde, verfestigte sich das Öl beim Anreiben in Äther in der Kälte (0°). Ähnlich wie schon beim Photoprodukt **28** beobachtet, lag die Substanz nach wiederholtem Umlösen aus Hexan/Aceton sowie Äther nach wie vor als amorphe feste Masse vor und zeigte keinen definierten Smp. – Nach Destillation der Hauptmenge bei 170–175°/0,01 Torr wurde das Photoprodukt schliesslich aufgrund seiner spektroskopischen Daten sowie seines Reduktionsproduktes (vgl. unter 4.3.1) als *4-Hydroxymethyl-2-(*p*-tolyl)-chinolin (32)* identifiziert. – UV.: λ_{\max} 263 (4,46); λ_{\min} 241 (4,16) [vgl. UV. des Ausgangsmaterials **29**: λ_{\max} 263 (4,47); λ_{\min} 241 (4,20)]. – IR.: (CHCl_3): 3590 (O–H). – NMR. (CDCl_3): 8,20–6,90 (*m*; 9 arom. H); 4,88 (*s*; 2 Methylen-H der CH_2OH -Gruppe an C(4)); 4,12 (breites *s*; H der Hydroxylgruppe); 2,29 (*s*; 3 Methylprotonen des *p*-Tolylrestes). – MS.: 249 (M^+ , 100), 248 (35), 221 (5), 220 (30), 219 (15), 218 (15), 217 (9), 204 (8), 128 (10), 115 (6), 102 (6), 101 (7), 91 (7), 89 (6), 77 (10), 75 (10), 63 (7), 51 (10).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$ (249,31) Ber. C 81,90 H 6,05 N 5,62% Gef. C 81,77 H 6,23 N 5,62%

4.3.1. **Reduktion von 4-Hydroxymethyl-2-(*p*-tolyl)-chinolin (32) zu 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (33)**. 85 mg des durch Bestrahlung von 2-(*p*-Tolyl)-chinolin (**29**) erhaltenen **32** wurden in 5 ml konz. Salzsäure unter Zugabe von granuliertem Zinn (Überschuss) 4 Std. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat unter Eiskühlung mit verdünnter Natriumhydroxidlösung versetzt und die ausgefallene Base erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers chromatographierte man das Produkt auf einer präp. DC.-Platte mit Benzol/Essigester 4:1. Man erhielt 51 mg (53%) eines farblosen Öls, das bei 125–130°/0,02 Torr destilliert wurde. Die Substanz erwies sich aufgrund des MS., NMR. – (CDCl_3), IR. – (CHCl_3) sowie des UV.-Spektrums als identisch mit dem im Versuch 4.3.2 beschriebenen 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237,32) Ber. C 86,03 H 8,07 N 5,92% Gef. C 86,03 H 8,10 N 5,95%

4.3.2. **Herstellung von 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (33)**. In einem kleinen Dreihalskolben wurden ca. 0,25 g Lithium in Form von Spänen mit blanker Oberfläche in ca. 12 ml Äther vorgelegt und unter Spülen mit Argon langsam 2,50 g *p*-Bromtoluol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1,45 g 4-Methylchinolin zugegeben, wobei sich ein gelb-grüner Niederschlag bildete. Nach 2 Std. wurde unter Eiskühlung vorsichtig Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch erschöpfend mit Äther extrahiert; nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers fiel ein gelbbraunes Öl an. Dieses wurde in 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen und mit granuliertem Zinn (Überschuss) 4 Std. auf 100–110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde

filtriert, das Filtrat mit verdünnter Natriumhydroxidlösung versetzt und die ausgefallene Base mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an 35 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert. Man erhielt 0,79 g (32%) **33**, das als farbloses Öl bei 128–132°/0,02 Torr hinübergang und folgende spektroskopische Daten zeigte: UV.: λ_{\max} 254 (4,14); λ_{\min} 229 (3,91). – IR. (CHCl₃): 3400 (N–H). – NMR. (CDCl₃): 7,40–6,40 (m; 8 arom. H.); 4,43 ($d \times d$ mit $J_1 \approx 11$ Hz, $J_2 \approx 2,5$ Hz; 1 H an C(2)); 3,88 (breites s; 1 Amin-Proton); 3,35–2,82 (m; 1 H an C(4)); 2,33 (s; 3 Methyl-H der *p*-Tolylgruppe); 2,20–1,25 (m; 2 H an C(3)); 1,32 (d mit $J \approx 7$ Hz; 3 H der Methylgruppe an C(4)). – MS.: 237 (M⁺, 100), 236 (40), 233 (11), 223 (6), 222 (27), 221 (11), 208 (6), 146 (29), 144 (10), 132 (15), 130 (17), 118 (9), 117 (8), 105 (9), 77 (11).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Winkler-Lardelli, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, B. Blank & H. Fischer, *Helv.* **56**, 2628 (1973).
- [2] a) IUPAC-Photochemistry-IV (Baden-Baden 1972), Butterworths, London 1973, p. 339; b) P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georganakis, 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).
- [3] H. Giezendanner, Dissertation, Universität Zürich 1972.
- [4] a) D. W. Boykin & R. E. Lutz, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5046 (1964); b) D. E. McGreer, M. G. Vinje & R. S. McDaniel, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1417 (1965); c) J. Wiemann, N. Thoi & F. Weisbuch, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2983; d) H. Hiraoka & R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2720 (1968); e) J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardener, C. B. Strow, M. L. Hill & T. V. Van Auchen, *Chem. Commun.* **1969**, 1522; f) M. P. Scribé, D. Hourdin & J. Wiemann, *C.r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **268**, 178 (1969); M. P. Scribé & J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. France* **1971**, 2268; P. Scribé, C. Nouel & J. Wiemann, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4375; g) H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **105**, 748 (1972); h) E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1625 (1972).
- [5] C. L. Wilson, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 3002 (1947); D. M. A. Armitage & C. L. Wilson, *ibid.* **81**, 2437 (1959).
- [6] R. M. Kellogg, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2344 (1971).
- [7] R. V. Stevens, M. C. Ellis & M. P. Wentland, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5576 (1968); R. V. Stevens & M. P. Wentland, *ibid.* **90**, 5580 (1968).
- [8] T. H. Koch & R. I. Sluski, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2391.
- [9] H. J. Rosenkranz & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1628 (1968).
- [10] T. Matsuura & Y. Ito, *Chem. Commun.* **1972**, 896.
- [11] P. Scheiner, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 988 (1968); *Tetrahedron* **24**, 2757 (1968); B. Halton & A. D. Woolhouse, *Tetrahedron Letters* **1971**, 4877.
- [12] J. E. Baldwin & R. G. Pudussery, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5325 (1968).
- [13] W. A. Gibbons, W. F. Allen & H. E. Gunning, *Canad. J. Chemistry* **40**, 568 (1962).
- [14] G. W. Perold, A. P. Steyn & F. V. K. von Reiche, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 462 (1957).
- [15] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 745 (1972).
- [16] F. T. Winkler, Dissertation, Universität Zürich 1970.
- [17] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2611 (1973).
- [18] H. Bredereck, R. Gompper & G. Morlock, *Chem. Ber.* **90**, 942 (1957).
- [20] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm & H. Wangenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); R. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl, *Chem. Ber.* **105**, 1279 (1972).
- [21] A. M. Trozzolo & T. DoMinh, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London 1971, Vol. II, p. 251 und dort zitierte Literatur.
- [22] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2077 (1967); A. Hassner & F. W. Fowler, *ibid.* **90**, 2869 (1968).
- [23] A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2007 (1973).
- [24] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Pure & appl. Chemistry* **33**, 269 (1973).

- [25] *J. v. Braun & L. Brauns*, Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 1253 (1927); vgl. auch *U. Schöllkopf* in *Houben/Weyl*, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970, 4. Aufl., Band XIII/1, S. 191.
- [26] *W. D. Phillips*, Ann. New York Acad. Sci. **70**, 817 (1958); *E. Lustig*, J. physic. Chemistry **65**, 491 (1965); *B. Unterhalt*, Arch. Pharmaz. **301** 573 (1968).
- [27] a) *A. Padwa & J. Smolanoff*, Chem. Commun. **1973**, 342; b) *P. Gilgen*, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [28] *B. Unterhalt*, Arch. Pharmaz. **299**, 274 (1966); Pharm. Zentralhalle **107**, 356 (1968).
- [29] *G. Ciamician & P. Silber*, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 4268 (1903).
- [30] *A. Schönberg*, Preparative Organic Photochemistry, Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 63.
- [31] *J. H. Amin & P. de Mayo*, Tetrahedron Letters **1963**, 1585; *H. Izawa, P. de Mayo & T. Tabata*, Canad. J. Chemistry **47**, 51 (1969); *G. Just & L. S. Ng*, Canad. J. Chemistry **46**, 3381 (1968); *T. Oine & T. Mukai*, Tetrahedron Letters **1969**, 157.
- [32] *G. J. Fonken*, Chemistry & Ind. **1962**, 1327.
- [33] *K. A. Muszkat & W. Schmidt*, Helv. **54**, 1195 (1971).
- [34] *P. Schiess, H. L. Chia & P. Ringlele*, Tetrahedron Letters **1972**, 313.
- [35] *T. T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse & H. Schmid*, Helv. **51**, 632 (1968); *P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **45**, 1992 (1962); *W. Dörscheln, H. Tiefenthaler, H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **50**, 1759 (1967); *H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **48**, 1395 (1965); *R. M. Kellogg, T. J. van Bergen & H. Wynberg*, Tetrahedron Letters **1969**, 5211.
- [36] *A. Padwa, W. Bergmark & D. Pashayan*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2653 (1969).
- [37] *H. Schmid & P. Karrer*, Helv. **29**, 1853 (1946); **33**, 512 (1950).
- [38] *E. Schlittler & J. Hohl*, Helv. **35**, 29 (1952).

268. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit Aldehyden

31. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Heinz Giezendanner**²⁾, **Heinz Heimgartner**, **Barry Jackson**,
Tammo Winkler, **Hans-Jürgen Hansen**³⁾ und **Hans Schmid**

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

(16. VIII. 73)

Summary. Experiments concerning the photochemical condensation of 3-phenyl-2*H*-azirines **1** with aliphatic and aromatic aldehydes to 3-oxazolines **4** are fully described (*cf.* scheme **1**). Photochemically nitrile methylides of type **2** are first formed, which then very quickly react thermally with the aldehydes in a regiospecific manner to give the 3-oxazolines **4**. Azirines monosubstituted in position 2 (**1b** and **1c**) give mixtures of *cis*, *trans*-oxazoline isomers, in which the *cis* isomer predominates. The stereoselectivity of the cycloaddition reaction can be rationalized by a simple model (scheme **10**).

The stereoisomeric 3-oxazolines **4** are distinguishable in the NMR. spectra by the large homoallylic coupling constants between the H atoms on C(2) and C(5).

1. Einleitung. – In einer vorläufigen Mitteilung [2] berichteten wir vor kurzem über die Bildung von 3-Oxazolinen **4** bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen

¹⁾ 30. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation *H. Giezendanner*, Universität Zürich 1972.

³⁾ Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.