

153. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen an Carbonsäurechloride

35. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Ursula Schmid²⁾, Paul Gilgen, Heinz Heimgartner, Hans-Jürgen Hansen³⁾ und Hans Schmid

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

*Herrn Professor Otto Hoffmann-Ostenhof, Universität Wien,
zum 60. Geburtstag gewidmet*

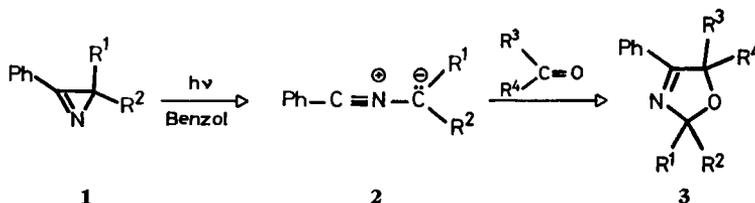
(13. V. 74)

Summary. Irradiation of 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**1a**) and 1-azido-1-phenyl-propene, the precursor of 2-methyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1b**), in benzene, with a high pressure mercury lamp (pyrex filter) in the presence of acid chlorides yields the oxazoles **5a-d** (Scheme 2). Photolysis of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1c**) under the same conditions gives after methanolysis the 5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolines **7a, b, d**, while hydrolysis of the reaction mixture leads to the formation of the 1,2-diketones **8a, c, d** (Scheme 4). The suggested reaction path for all these reactions is a 1,3-dipolar cycloaddition of the photochemically generated benzonitrilemethylides **2** to the carbonyl double bond of the acid chlorides to give the intermediates **4**, followed by either elimination of hydrogen chloride or solvolysis (Schemes 2 and 4).

Irradiation of **1c** in the presence of acetic acid anhydride leads via the intermediate **9** to the 5-hydroxy-3-oxazoline **10** and the 5-methylidene-3-oxazoline **11** (Scheme 5).

Im Rahmen unserer Arbeiten über 1,3-dipolare Cycloadditionen von photochemisch aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** erzeugten Benzonitril-methyliden des Typs **2** [2]–[4] haben wir kürzlich über die zu den 3-Oxazolinen des Typs **3** (Schema 1)

Schema 1



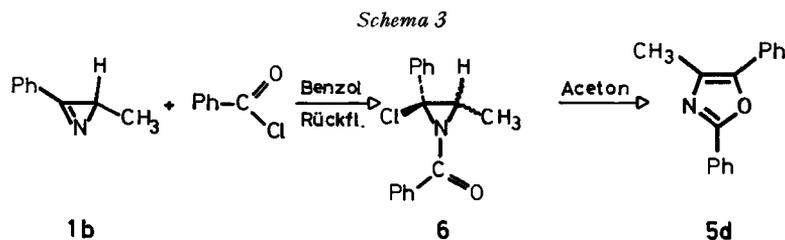
führenden Reaktionen mit Carbonylverbindungen der Oxydationsstufe +II (Aldehyde [5]–[7], Ketone [8] [9], Ketene [10], Acylcyanide [9]) berichtet. Die Benzonitril-methylid-Dipole vom Typ **2** addieren sich auch glatt an Kohlendioxid [2] [4] [5] [11], in welchem das Carbonyl-C-Atom die Oxydationsstufe +IV aufweist, wobei 3-Oxazolin-5-one gebildet werden. Diese reversible Additionsreaktion [2] [4] [12] konnte auch bei der Bestrahlung von 3-Benzyl-2*H*-azirin nachgewiesen werden [13]. Die

¹⁾ 34. Mitt.: [1].

²⁾ Diplomarbeit U. Schmid, Universität Zürich 1973.

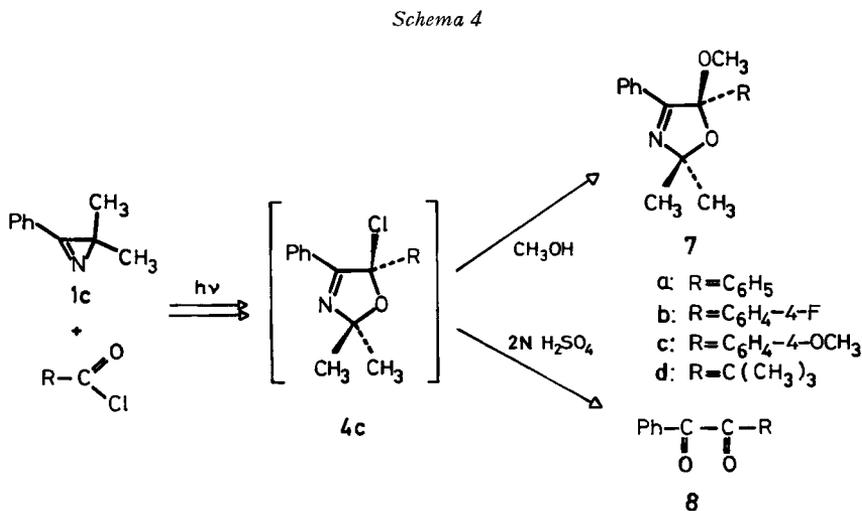
³⁾ Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, Péroilles, CH-1700 Fribourg.

polaren Lösungsmitteln wie z. B. Aceton ausschliesslich 4-Methyl-2,5-diphenyloxazol (**5d**) ergeben (*Schema 3*). Es ist somit anzunehmen, dass nur **5c** *via* eine Cycloaddition



des Benzonitril-äthylids (**2b**) an Benzoylchlorid gebildet wird, während das isomere Hauptprodukt **5d** aus der thermischen Addition von Benzoylchlorid an das Azirin **1b**, d. h. *via* **6** bei der Chromatographie entsteht.

Während bei den bisher beschriebenen Bestrahlungsversuchen von 2,3-Diphenyl- und 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a, b**) in Gegenwart von Säurechloriden *via* Cycloaddukte des Typs **4** (*Schema 2*) die Oxazole **5** entstehen, kann die Chlorwasserstoffabspaltung in den Cycloaddukten des 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**1c**) nicht mehr eintreten. Wurde **1c** ($c = 3,9 \times 10^{-3} \text{ M}$) in Gegenwart eines 5fach molaren Überschusses von Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Azirins **1c** (2,5 Std.) bestrahlt, erhielt man nach Aufarbeitung mit Methanol (vgl. exp. Teil) in 21% Ausbeute 5-Methoxy-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**7a**) und in 2% Ausbeute Benzil (**8a**) (*Schema 4*). Die Struktur des Acetals **7a** folgt aus seinen spektralen Daten (vgl. exp. Teil).



Bei einem analogen Bestrahlungsversuch von **1c** und Benzoylchlorid wurde das Reaktionsgemisch mit 2*N* Schwefelsäure hydrolysiert. In diesem Falle liess sich Benzil (**8a**) in 15% Ausbeute erhalten.

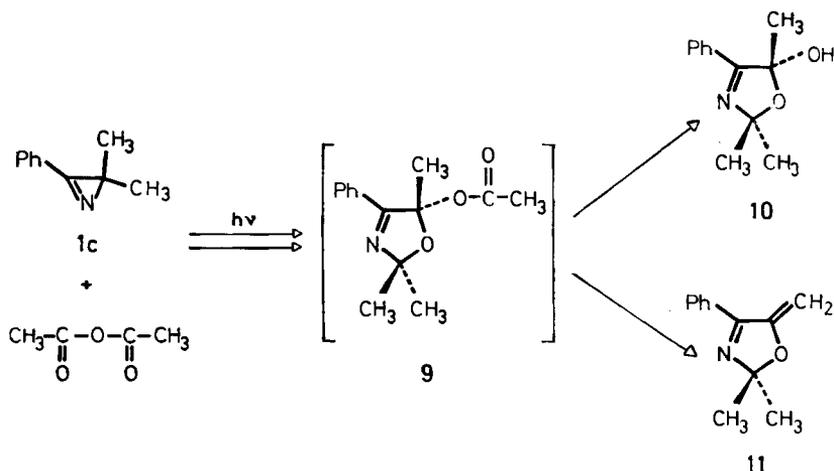
Analoge Ergebnisse wie die photochemische Umsetzung von **1c** mit Benzoylchlorid ergaben die Bestrahlungen in Gegenwart von 4-Fluorbenzoesäurechlorid bzw. Anisoyl-

chlorid. Methanolytische Aufarbeitung des Photolyseansatzes mit 4-Fluorbenzoesäurechlorid lieferte in 16% Ausbeute 5-(4-Fluorphenyl)-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7b**); nach Hydrolyse des Photolysegemisches mit Anisoylchlorid isolierte man 17% 4-Methoxybenzil (**8c**).

Einheitlicher verlief die photochemische Umsetzung von **1c** ($c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) mit Pivaloylchlorid ($c = 8,3 \times 10^{-3} \text{ M}$). Nach 17stdg. Bestrahlung, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Methanol und chromatographischer Aufarbeitung erhielt man in 30% Ausbeute 5-*t*-Butyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7d**) sowie in 11% Ausbeute 3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-1,2-dion (**8d**) (Schema 4). Das letztgenannte Produkt wurde nach der Aufarbeitung eines analogen Photoansatzes mit 2N Schwefelsäure in 24% Ausbeute erhalten.

In analoger Weise wie die Photoreaktion mit Acylchloriden verlief die Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1c**) in Benzol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid⁵⁾. Das Primäraddukt **9** konnte auch in diesem Falle nicht nachgewiesen werden. Die isolierten Produkte **10** und **11** (Schema 5) stellen Folgeprodukte des durch

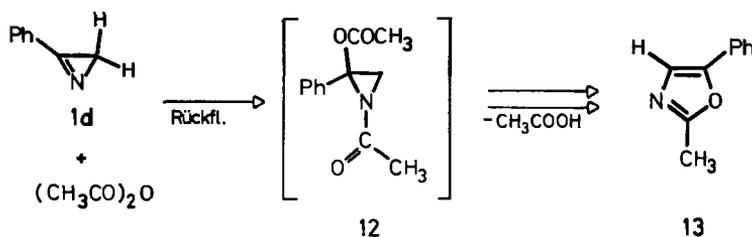
Schema 5



eine regiospezifische Cycloaddition des Benzonitril-isopropylids **2c** an die Carbonylgruppe des Anhydrids gebildeten 5-Acetoxy-3-oxazolins **9** dar. Die Struktur des 5-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolins (**10**) wurde durch seine spektralen Daten und Analysen (vgl. exp. Teil), diejenige des 2,2-Dimethyl-5-methylen-4-phenyl-3-oxazolins (**11**) durch direkten Vergleich mit dem aus der photochemischen Cycloaddition von **1c** und Keten [10] erhaltenen Produkt bestimmt. Die thermische Umsetzung von 3-Phenyl-2*H*-azirin in Essigsäureanhydrid [16] [18] führt zum 2-Methyl-5-phenyloxazol (**13**). Als Zwischenprodukt wurde dabei das N-Acetylaziridin **12** formuliert (Schema 6).

⁵⁾ In einem unter gleichen Bedingungen (20°) durchgeführten «Dunkelversuch» konnten nach 5 Std. keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Mit Trichlor- bzw. Trifluoressigsäureanhydrid geht **1c** dagegen schon bei 20° thermische Reaktionen ein, deren Produkte nicht weiter untersucht wurden.

Schema 6



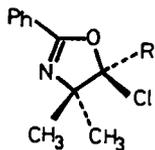
Diskussion. – Die voranstehend aufgeführten Versuchsergebnisse zeigen, dass die aus den 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** photochemisch gebildeten Benzonitril-methylide **2** mit Säurechloriden und Säureanhydriden in regiospezifischer Weise zu den primären Cycloaddukten des Typs **4** bzw. **9** (Schemata 2, 4 und 5) abreagieren. Im Falle der 5-Chlor-3-oxazoline **4a, b** erfolgt – vor allem in Gegenwart von Triäthylamin – eine Abspaltung von Chlorwasserstoff, wobei die entsprechenden Oxazole **5a–c** (Schema 2) gebildet werden. Während die Bestrahlungsprodukte aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1a**) und Acylchloriden keine Aussage über die Regioselektivität der Cycloaddition zulassen, beobachtet man bei der Bestrahlung des 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**1b**) mit Benzoylchlorid und Triäthylamin neben dem erwarteten Oxazol **5c** auch 4-Methyl-2,5-diphenyloxazol (**5d**). Dieses könnte durch eine nicht regiospezifische Addition des Benzonitril-äthylids (**2b**) an Benzoylchlorid und anschliessende Chlorwasserstoffabspaltung entstanden sein. Gegen diesen Bildungsweg von **5d** spricht aber die beim aus **1c** (Schema 4) generierten Benzonitril-isopropylid beobachtete Regiospezifität der Addition an Acylchloride (siehe unten) sowie die Tatsache, dass **5d** auch auf thermischem Weg aus **1b** entsteht (Schema 3) [16]–[18].

Weder mit den Azirinen **1a, b**, deren Primärprodukte **4a, b** rasch Chlorwasserstoff abspalten, noch mit dem Azirin **1c**, gelang es, die 5-Chlor-3-oxazoline des Typs **4** zu isolieren. Die bei der methanolysischen Aufarbeitung der Photolyse Lösung von **1c** und Acylchloriden erhaltenen 5-Methoxy-3-oxazoline **7a–d** (Schema 4) zeigen aber, dass als Primärprodukte 5-Chlor-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazoline des Typs **4c** auftreten.

Photochemisch aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen erzeugte Benzonitril-ylide **2** können mit α -Halogencarbonsäureestern (wie z. B. $\text{F}_3\text{CCOOCH}_3$) umgesetzt werden, wobei 5-Methoxy-3-oxazoline entstehen [4] [12] [14]. Diese Reaktion tritt nicht ein, wenn an Stelle der «aktivierten» α -Halogencarbonsäuremethylester «wenig aktivierte» Ester wie z. B. Benzoesäure- oder Essigsäuremethylester eingesetzt werden. Der hier aufgezeigte Weg der Bildung von **7a, b** und **d** stellt also eine Ergänzung zur «Esterreaktion» der Benzonitril-ylide dar, indem diese Verbindungen über die «Säurechloridreaktion» und anschliessende Methanolyse erhalten werden können.

Bei der Hydrolyse der primär gebildeten Cycloaddukte des Typs **4c** wurden ausschliesslich 1,2-Diketone (**8a, c** und **d**, Schema 4) isoliert, wodurch die Regioselektivität der Addition von Benzonitril-yliden an Säurechloride bewiesen wird. Damit lässt sich im Prinzip diese photochemische Cycloaddition von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1c**) zur Synthese unsymmetrisch substituierter 1,2-Diketone ausnutzen.

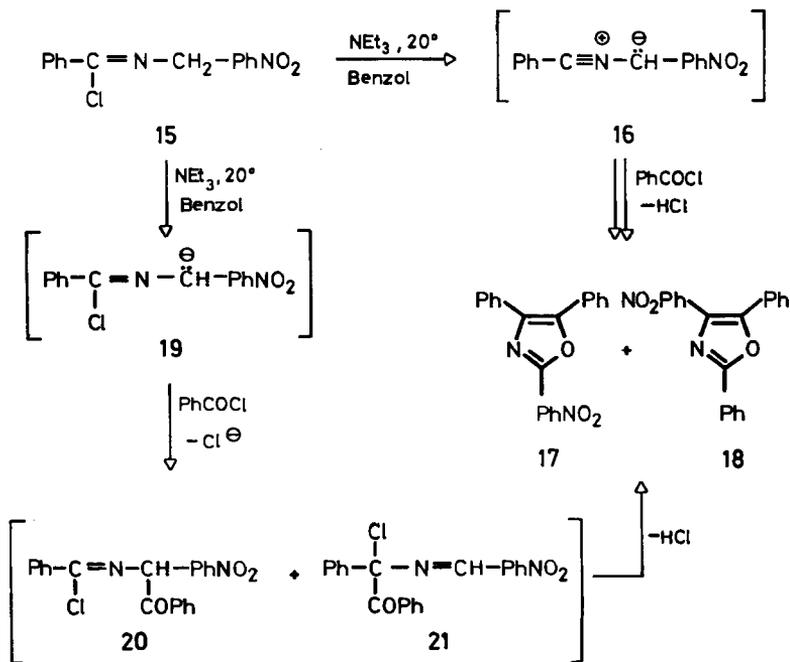
Bei einer inversen Addition würden Addukte des Typs **14** entstehen, die bei der Hydrolyse Acyloine ergeben sollten. Solche Hydrolyseprodukte wurden jedoch in keinem Fall beobachtet.



14

Zum Schluss sei noch auf eine Arbeit von *Huisgen et al.* [22] eingegangen, in welcher die Umsetzung von *N*-(4-Nitrobenzyl)-benzimidoylchlorid (**15**) mit zwei Äquivalenten Triäthylamin in Benzol in Gegenwart von Benzoylchlorid beschrieben wird (*Schema 7*). Bei dieser Reaktion wurde in 37% Gesamtausbeute ein 4:1-Gemisch der beiden Oxazole **17** und **18** erhalten⁶⁾.

Schema 7



Für die Bildung von **17** und **18** diskutieren *Huisgen et al.* zwei Mechanismen. Gemäss dem ersten Mechanismus wird aus dem Chlorid **15** der 1,3-Dipol **16** gebildet, der dann in nicht regiospezifischer Weise mit dem Säurechlorid abreagiert und in Gegenwart von Triäthylamin unter 1,4- bzw. 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff

⁶⁾ Bei der Reaktion von Benzyl-4-nitrobenzimidoylchlorid mit Benzoylchlorid wurden die beiden Oxazole **17** und **18** in einer Gesamtausbeute von 23% und einem Verhältnis von 2:3 gebildet.

in die beobachteten Oxazole **17** und **18** übergeht (*Schema 7*). Nach dem zweiten Mechanismus wird **15** durch Triäthylamin unter Bildung von **19** deprotoniert, das dann mit dem Benzoylchlorid zu den beiden Addukten **20** und **21** abreagiert. Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, gefolgt von einem 1,5-dipolaren Ringschluss, entstehen dann die beobachteten Oxazole **17** und **18**.

Die Ergebnisse der photochemischen Reaktion von 3-Phenyl-2*H*-azirinen (**1**) in Gegenwart von Acylchloriden zeigen, dass auch die erwähnte Reaktion von N-(4-Nitrobenzyl)-benzimidoylchlorid (**15**) und Triäthylamin in Gegenwart von Benzoylchlorid gemäss *Schema 7* über das freie Benzonitril-4-nitrobenzylid (**16**) verlaufen könnte. Die dabei beobachteten Oxazole **17** und **18** würden sich dann aus den beiden im Gleichgewicht stehenden Nitril-yliden⁷⁾ ableiten, die in regiospezifischer Weise mit dem Benzoylchlorid reagieren.

Wir danken den Herren Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Prof. W. von Philipsborn und seiner Abteilung für NMR.-Spektren, Prof. K. Grob für seine Hilfe bei der Gas-Chromatographie und der mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr H. Frohofer) für Analysen und IR.-Spektren.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von S. Chaloupka)

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [9]. – NMR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl₄ bei 60 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) als Standard = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett. Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110 B-Gerät bei 70 eV, Angaben der Pike in *m/e* (%). Analytische Gas-Chromatographie (GC.) an einem C. Erba-Gerät, Modell GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen nach Grob [26] (22 m × 0,35 mm), beladen mit XE-60; Trägergas Wasserstoff. Sämtliche Bestrahlungen wurden in Benzol (Uvasol-Qualität, Merck) bei 20° in halbmondförmigen Quarzküvetten von etwa 80 ml Inhalt durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe (Typ TQ-150, Quarzlampengesellschaft mbH Hanau), die mit einem Pyrexfilter versehen war. Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung mindestens 30 Min. durch Spülen mit Argon von Luft-sauerstoff befreit und anschliessend während der Bestrahlung durch den Argonstrom umgewälzt.

Bestrahlungsversuche. – 1. *Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1a)* [27]. – 1.1. *In Gegenwart von Benzoylchlorid und Triäthylamin.* 283 mg (1,48 mmol) **1a**, 1,0 g (7,15 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid und 730 mg (7,4 mmol) Triäthylamin wurden in 80 ml Benzol während 12,5 Std. bestrahlt. Das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid wurde abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und das überschüssige Benzoylchlorid bei 55–65°/0,02 Torr abgezogen. Aus dem dunkelbraunen, harzigen Rückstand isolierte man 2,4,5-Triphenyloxazol (**5a**) mittels präp. DC. (Pentan/Äther 9:1). **5a** wurde durch Destillation bei 145–155°/0,02 Torr und mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt; Ausbeute 112 mg (25%). Der Misch-Smp. (114,0–114,5°) mit unabhängig synthetisiertem **5a** [15] ergab keine Depression. Beide Verbindungen zeigten identische spektroskopische Daten. – UV.: λ_{\max} 305 (4,24), 230 (4,26); λ_{\min} 256 (3,87). – IR. (KBr): 1440 (C=N in konj., cycl. Systemen [28]). – NMR. (CDCl₃): 8,1–7,8 (*m*;

⁷⁾ In Gegenwart von Triäthylamin stehen N-(4-Nitrobenzyl)-benzimidoylchlorid (**15**) und N-Benzyl-4-nitrobenzimidoylchlorid (**22**) in einem basenkatalysierten Gleichgewicht [23] (vgl. auch [24]). In Anwesenheit wenig reaktiver Dipolarophile wie z. B. Acrylsäuremethylester werden deshalb sowohl ausgehend von **15** als auch von **22** nur Cycloaddukte, die sich von Benzonitril-4-nitrobenzylid ableiten, beobachtet, während mit sehr aktiven Dipolarophilen wie z. B. Benzaldehyd zwei konstitutionell verschiedene Addukte gebildet werden [25].

2 arom. H); 7,7–7,1 (*m*; 13 arom. H). – MS.: 297 (M^+ , 100), 269 (8), 166 (31), 165 (64), 105 (12), 89 (24), 77 (24).

$C_{21}H_{15}NO$ (297,35) Ber. C 84,82 H 5,08 N 4,71% Gef. C 84,71 H 5,07 N 4,70%

Liess man das oben genannte Reaktionsgemisch bei 20° während 13 Std. ohne Bestrahlung stehen, so konnte mittels DC. kein **5a** nachgewiesen werden.

1.2. *In Gegenwart von Pivaloylchlorid und Triäthylamin.* 520 mg (2,7 mmol) **1a**, 1,2 g (10,0 mmol) frisch destilliertes Pivaloylchlorid und 1,35 g (13,0 mmol) Triäthylamin wurden in 80 ml Benzol während 6 Std. bis zum vollständigen Abreagieren des Azirins (DC.-Evidenz) unter Argon bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1 beschrieben. Das bei 140°/0,1 Torr destillierende Öl wurde durch präp. DC. (Benzol/Essigester 19:1) gereinigt. Nach erneuter Destillation bei 90–100°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 230 mg (31%) farblose Kristalle von 5-*t*-Butyl-2,4-diphenyloxazol (**5b**), die bei 64,1–64,8° schmolzen. – UV.: λ_{max} 278 (4,28), 287 (Schulter, 4,27); λ_{min} 239 (3,88). – IR. (KBr): 1495–1440 (δ CH₃ und C=N in konj., cycl. Systemen). – NMR.: 8,1–7,7 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,1 (*m*; 8 arom. H); 1,32 (*s*; 9H der *t*-Butylgr. an C(5)). – MS.: 277 (M^+ , 48), 262 (100), 105 (23), 89 (25), 77 (16).

$C_{19}H_{19}NO$ (277,36) Ber. C 82,27 H 6,90 N 5,04% Gef. C 82,43 H 6,94 N 4,98%

Bei der präp. DC. konnte in sehr geringer Menge ein zweites Produkt isoliert werden, das nicht näher untersucht wurde.

Bei einem Dunkelversuch unter den angegebenen Bedingungen wurde **5b** nicht gebildet (DC.-Evidenz).

2. *Bestrahlung von cis-1-Azido-1-phenyl-1-propen (23)* [19] *in Gegenwart von Benzoylchlorid und Triäthylamin.* 520 mg (4,1 mmol) **23**, 4,2 g (30 mmol) Benzoylchlorid und 3,0 g (30 mmol) Triäthylamin wurden in 80 ml trockenem Benzol während 22,5 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeitspanne war im DC. (Benzol/Essigester 19:1) kein Azirin **1b** mehr nachweisbar; dagegen waren mehrere neue Produkte neben Benzoylchlorid ($R_f = 0,12$) zu erkennen: 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (**5c**) ($R_f = 0,28$), 4-Methyl-2,5-diphenyloxazol (**5d**) ($R_f = 0,34$) und ein Produkt mit $R_f = 0,58$, das sehr wahrscheinlich 1-Benzoyl-2-chlor-3-methyl-2-phenyl-aziridin darstellte (vgl. unten und [17]). Das Benzol wurde abgezogen, das zurückbleibende braune, zähe Öl bei 155°/0,02 Torr destilliert, das Destillat in Äther aufgenommen und mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat ausgeschüttelt. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser wurden die Ätherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand durch 2malige präp. DC. (Benzol/Essigester 19:1) aufgetrennt. Man erhielt nach Destillation bei 125–135°/0,02 Torr 58 mg (6%) **5c** als zähflüssiges, farbloses Öl. Es zeigte dieselben spektralen und chromatographischen Eigenschaften wie das unabhängig synthetisierte Oxazol [20]. – UV.: λ_{max} 284 (4,14), 220 (4,27); λ_{min} 246 (3,79). – IR. (Film): 1445 (C=N in konj., cycl. Systemen). – NMR.: 7,7–7,0 (2 *m*; 10 arom. H); 2,50 (*s*; CH₃ an C(2)). – MS.: 235 (M^+ , 92), 206 (38), 165 (100), 104 (38), 77 (42).

$C_{16}H_{13}NO$ (235,28) Ber. C 81,67 H 5,56 N 5,95% Gef. C 81,82 H 5,70 N 6,24%

Als zweite Substanz konnten 314 mg (32,5%) **5d** isoliert werden; Smp. 80,6–81,1° (Äthanol) (Lit. Smp. 81–82° [21]). – UV.: λ_{max} 307 (4,36), 224 (4,19); λ_{min} 243 (3,62). – IR. (KBr): 2960, 2920 (CH₃), 1615, 1600, 1550, 1500, 1490 (Phenyl), 1450, 1390 (CH₃), 780, 765 (5 arom. benachb. H). – NMR.: 8,2–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,7–7,15 (*m*, 8 arom. H); 2,48 (*s*, CH₃ an C(4)).

$C_{18}H_{13}NO$ (235,27) Ber. C 81,67 H 5,56 N 5,95% Gef. C 81,52 H 5,70 N 6,13%

Bei einem Dunkelversuch unter den gleichen Bedingungen wie oben angegeben trat als einziges neues Produkt jenes mit R_f -Wert 0,58 auf (*s.o.*).

3. *Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1c)* [29]. – 3.1. *In Gegenwart von Benzoylchlorid* (Aufarbeitung mit Methanol). 574 mg (3,9 mmol) **1c** und 2,1 g (15 mmol) Benzoylchlorid wurden in 80 ml trockenem Benzol während 2,5 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeitspanne war im DC. (Pentan/Äther 9:1) kein Azirin mehr nachweisbar. Man versetzte mit 80 ml absolutem Methanol und liess über Nacht stehen. Nach Zugabe von 320 ml Benzol schüttelte man 3mal mit je 100 ml einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat aus. Nach dem Waschen mit Wasser trocknete man über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand durch Destillation von der Hauptmenge des Benzoesäuremethyl-

esters befreit. Durch Erhöhen der Luftbadtemperatur auf 150° konnte bei 0,02 Torr das *5-Methoxy-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin* (**7a**) zusammen mit restlichem Benzoessäuremethylester und Nebenprodukten destilliert werden. Nach 2maliger präp. DC. an Kieselgel (Benzol/Essigester 19:1) und Destillation bei 125–135°/0,15 Torr konnten 192 mg (21%) **7a** in reiner Form erhalten werden. Umkristallisation aus Äthanol lieferte farblose Kristalle vom Smp. 79,5–80,0°. – UV.: λ_{\max} 247 (4,11). – IR. (CHCl₃): 2835 (OCH₃), 1635 (C=N), 1450 (CH₃), 1385 und 1369 (gem. CH₃). – NMR. (CDCl₃): 7,85–7,55 (*m*; 2 arom. H); 7,4–6,95 (*m*; 8 arom. H); 3,24 (*s*; CH₃O an C(5)); 1,60 und 1,50 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 281 (*M*⁺, nicht erkennbar), 250 (5), 145 (100), 105 (26), 104 (42), 77 (26).

C₁₈H₁₉NO₂ (281,35) Ber. C 76,84 H 6,80 N 4,97% Gef. C 77,16 H 6,98 N 4,93%

Als zweites Produkt konnten bei der präp. DC. ca. 10 mg *Benzil* (**8a**) isoliert werden; Smp. 92,5–93,5°; keine Smp.-Depression mit reinem Benzil.

In einem Dunkelversuch unter den gleichen Bedingungen wurde keine Reaktion beobachtet.

3.2. *In Gegenwart von Benzoylchlorid (hydrolytische Aufarbeitung)*. 1,06 g (7,25 mmol) **1c** und 2,0 g (14,3 mmol) Benzoylchlorid wurden in trockenem Benzol während 3,5 Std. bestrahlt. Die Lösung wurde in 80 ml 2*N* wässrige Schwefelsäure gegossen und 3 Std. mit einem Vibromischer gerührt. Die beiden Phasen wurden getrennt, die Benzolphase mit einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, dann Wasser und Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man destillierte das entstandene *Benzil* (**8a**) bei 140°/0,1 Torr, reinigte es durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) und destillierte es nochmals bei 115–125°/0,15 Torr. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan konnten 233 mg (15%) reines Benzil gewonnen werden. Smp. 93,5–94,7°. Ein Misch-Smp. mit authentischem Benzil zeigte keine Depression. Alle spektralen Daten (IR., NMR., UV.) stimmten mit denjenigen von Benzil überein.

C₁₄H₁₀O₂ (210,23) Ber. C 79,98 H 4,79% Gef. C 80,12 H 4,98%

3.3. *In Gegenwart von Pivaloylchlorid (Aufarbeitung mit Methanol)*. 580 mg (4,0 mmol) **1c** und 1,0 g (8,3 mmol) frisch destilliertes Pivaloylchlorid wurden in 80 ml trockenem Benzol bestrahlt. Nach 17 Std. war alles Azirin **1c** umgesetzt. Aufarbeitung wie unter 3.1. Danach waren im DC. (Pentan/Äther 9:1) im wesentlichen zwei Flecken mit den Rf-Werten 0,16 (*5-t-Butyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (**7d**)) und 0,32 (*3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-1,2-dion* (**8d**)) zu erkennen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.1 angegeben. Durch präp. DC. (Pentan/Äther 9:1) konnten 312 mg (30%) des Oxazolins **7d** erhalten werden, das nach Umkristallisieren aus Hexan bei 64,8–65,1° schmolz. – UV.: λ_{\max} 239 (4,07). – IR. (KBr): 2825 (OCH₃), 1630 (C=N, konj.), 1395, 1375, 1365 (gem. CH₃, *t*-Butyl). – NMR.: 7,8–7,4 (*m*; 2 arom. H); 7,4–7,1 (*m*; 3 arom. H); 3,25 (*s*; OCH₃ an C(5)); 1,55 und 1,52 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)); 0,87 (*s*; 9 H der *t*-Butylgr. an C(5)). – MS.: 261 (*M*⁺, nicht erkennbar), 246 (3), 230 (8), 204 (100), 145 (96), 104 (51), 77 (16), 73 (24).

C₁₆H₂₃NO₂ (261,36) Ber. C 73,52 H 8,87 N 5,35% Gef. C 73,55 H 8,79 N 5,60%

Vom α -Diketon **8d** (*3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-1,2-dion*) erhielt man nach Destillation bei 65–70°/0,005 Torr 84 mg (11%) als gelbes Öl. – UV.: λ_{\max} 250 (3,89). – IR. (Film): 1700, 1673 (α -Diketon), 1370 (*t*-Butyl). – NMR.: 7,9–7,6 (*m*; 2 arom. H); 7,6–7,3 (*m*; 3 arom. H); 1,26 (*s*; 9 H der *t*-Butylgr.). – MS.: 190 (*M*⁺, 2), 105 (100), 77 (28), 57 (27), 51 (12), 41 (10).

C₁₂H₁₄O₂ (190,24) Ber. C 75,76 H 7,41% Gef. C 75,95 H 7,18%

3.4. *In Gegenwart von Pivaloylchlorid (hydrolytische Aufarbeitung)*. Ein zu 3.3 analoger Bestrahlungsansatz wurde nach 17 stdg. Bestrahlung mit 160 ml 2*N* Schwefelsäure versetzt und wie unter 3.2 angegeben weiter aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) konnten 150 mg (24%) reines *3,3-Dimethyl-1-phenyl-butan-1,2-dion* (**8d**) isoliert werden. **8d** war mit dem unter 3.3 beschriebenen Produkt identisch.

C₁₂H₁₄O₂ (190,24) Ber. C 75,76 H 7,41% Gef. C 75,86 H 7,15%

3.5. *In Gegenwart von 4-Anisoylchlorid (hydrolytische Aufarbeitung)*. 829 mg der Verbindung **1c** (5,7 mmol) und 2 g (12 mmol) 4-Anisoylchlorid wurden in 80 ml Benzol während 3,5 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.2 beschrieben. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl bei 150°/0,005 Torr destilliert und das Destillat an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) chromatographiert. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol

konnten 231 mg (17%) reines 4-Methoxybenzil (**8c**) als gelbe Nadeln gewonnen werden; Smp. 61–62° (Lit. 62–63° [30]). – UV.: λ_{\max} 293 (5,03), 255 (4,98), λ_{\min} 266 (3,12), 236 (3,11). – IR. (CCl₄): 2850 (CH₃O), 1685, 1675 (α -Diketon). – NMR.: 8,0–7,65 (*m*; 4 arom. H; erkennbar ist darin der BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, *J*(AB) = 9 Hz); 7,6–7,1 (*m*; 3 arom. H); 6,83 (*d* mit Feinstruktur, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, *J*(AB) = 9 Hz; 2 arom. H, o-ständig zur CH₃O-Gruppe); 3,81 (*s*; OCH₃). – MS.: 240 (*M*⁺, 63), 135 (100), 105 (9), 92 (11), 77 (25).
C₁₅H₁₂O₃ (240,25) Ber. C 74,98 H 5,03% Gef. C 75,17 H 4,94%

3.6. In Gegenwart von 4-Fluor-benzoylchlorid (Aufarbeitung mit Methanol). 1,0 g (6,9 mmol) **1c** und 1,3 g (8,3 mmol) frisch destilliertes 4-Fluor-benzoylchlorid wurden in 80 ml trockenem Benzol während 5 Std. bestrahlt und wie unter 3.1 beschrieben aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand 2mal an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) chromatographiert. Es konnten 370 mg (16%) reines 5-(4-Fluorphenyl)-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7b**) isoliert werden, Smp. 86,1–86,6°. – UV.: λ_{\max} 246 (4,15). – IR. (KBr): 2835 (OCH₃), 1637 (C=N konj.), 1387 und 1371 (gem. CH₃). – NMR.: 7,9–7,6 (*m*; 2 arom. H); 7,5–6,6 (*m*; 7 arom. H); 3,26 (*s*; CH₃O an C(5)); 1,62 und 1,52 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 299 (*M*⁺, nicht erkennbar), 268 (3,5), 144 (100), 123 (14), 104 (25), 95 (6), 77 (3,5).

C₁₈H₁₈FNO₂ (299,34) Ber. C 72,22 H 6,06 N 4,67% Gef. C 72,21 H 6,04 N 4,77%

4. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1c**) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. – 371,5 mg (2,56 mmol) **1c** wurden zusammen mit 300 mg (2,93 mmol) Essigsäureanhydrid (Fluka puriss) in 80 ml Benzol (frisch durch Alox basisch [Woelm] filtriert) während 2 Std. bestrahlt (*c*_{Azirin} = 3,20 × 10⁻² M). Im DC. (Pentan/Äther 9:1) wurden zwei neue Produkte mit Rf 0,24 und 0,05 beobachtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum (RV.) wurde der ölige Rückstand durch präp. DC. aufgetrennt. Vom Produkt mit dem kleineren Rf-Wert erhielt man 268 mg (51%) als kristalline Verbindung. Nach Umkristallisation (Pentan/Methylenchlorid) schmolz das farblose 5-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**10**) bei 132,3–133,4°. – UV.: λ_{\max} 242,5 (4,15). – IR. (CHCl₃): 3587 (freie OH), 3360 (breit, geb. OH), 1638 (C=N), 1386 und 1372 (gem. CH₃). – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,15–7,9 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,3 (*m*; 3 arom. H); 3,53 (*s*; OH, verschwindet beim Schütteln mit D₂O); 1,69, 1,60 und 1,52 (3 *s*; 2 CH₃ and C(2) und CH₃ an C(5)). – MS.: 205 (*M*⁺, 0,5), 190 (11), 148 (28), 146 (23), 145 (49), 104 (100), 103 (24), 77 (26).

C₁₂H₁₅NO₂ (205,25) Ber. C 70,22 H 7,37 N 6,82% Gef. C 70,30 H 7,12 N 6,92%

Die Substanz mit dem grösseren Rf-Wert erwies sich als gelbes Öl. Zur weiteren Reinigung wurde nochmals chromatographiert (präp. DC., Methylenchlorid). Man erhielt nach Elution, Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation (50–60°/10⁻² Torr) 120 mg (25%) eines Produktes, das sich gemäss seiner physikalischen Daten als 2,2-Dimethyl-5-methyliden-4-phenyl-3-oxazolin (**11**) [10] erwies. – IR. (CCl₄): 1635 (C=N), 1375 und 1352 (gem. CH₃). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,8–7,55 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,2 (*m*; 3 arom. H); 4,55 und 4,40 (2*d*, *J* ≈ 2,5 Hz; CH₂ an C(5)); 1,52 (*s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 187 (*M*⁺, 8,5), 145 (43), 144 (20), 130 (5,5), 104 (100), 103 (20), 77 (24).

In einem Dunkelversuch mit **1c** und Essigsäureanhydrid in Benzol bei 20° konnten nach 5 Std. keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Mit Trichlor- und Trifluoressigsäureanhydrid geht **1c** dagegen nicht weiter untersuchte Dunkelreaktionen ein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, unveröffentlichte Mitteilung.
- [2] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georghakis, 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] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., Pure & Appl. Chemistry 33, 269 (1973).
- [4] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 1679 (1973).
- [5] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 745 (1972).
- [6] H. Giezendanner, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2588 (1973).
- [7] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2611 (1973).

- [8] *B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **55**, 919 (1972).
[9] *P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid*, unveröffentlichte Mitteilung.
[10] *H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer*, *Chimia* **26**, 424 (1972).
[11] *B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. v. Philipsborn & H. Schmid*, *Helv.* **55**, 916 (1972).
[12] *H. Schmid*, *Chimia* **27**, 172 (1973).
[13] *A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv.* **56**, 2007 (1973).
[14] *P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid*, *Helv.* in Vorbereitung.
[15] *A. Schönberg* *Ber. deutsch. chem. Ges.* **54**, 242 (1921).
[16] *S. Sato, H. Kato & M. Ohta*, *Bull. chem. Soc. (Japan)* **40**, 2938 (1967).
[17] *F. W. Fowler & A. Hassner*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2875 (1968).
[18] *F. W. Fowler* in *A. R. Katritzky's & A. H. Boulton's 'Advances in Heterocyclic Chemistry'*, Academic Press, New York 1971, Vol. 13, p. 67.
[19] *A. Hassner & F. W. Fowler*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2869 (1968).
[20] *D. Davidson, M. Weiss & M. Jelling*, *J. org. Chemistry* **2**, 328 (1937).
[21] *J. Lister & R. Robinson*, *J. chem. Soc.* **101**, 1297 (1912).
[22] *K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl*, *Chem. Ber.* **105**, 1279 (1972).
[23] *R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm & H. Wagenhofer*, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); *R. Huisgen & R. Raab*, *Tetrahedron Letters* 1966, 649.
[24] *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer*, in *S. Patai 'The Chemistry of Alkenes'*, Interscience Publ., London 1964, S. 739.
[25] *R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm, R. Raab & K. Bunge*, *Chem. Ber.* **105**, 1258 (1972).
[26] *K. Grob*, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).
[27] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2077 (1967).
[28] *D. H. Williams & J. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 67.
[29] *N. J. Leonard & B. Zwanenburg*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4456 (1967).
[30] *C. R. Kinney*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1592 (1929).

154. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit Triphenyl-vinylphosphoniumbromid

36. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Nikolas Gakis**²⁾, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

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

(16. V. 74)

Summary. On irradiation in acetonitrile 3-phenyl-2*H*-azirines of type **1** react with triphenyl vinyl phosphonium bromide to form in approximative 50% yield 2*H*-indoles of type **4** (*Scheme 1*). In analogy to other photochemical reactions with 2*H*-azirines [2] [3] it is assumed that the photochemically generated dipoles **2** react with the triphenyl vinyl phosphonium salt (*Scheme 1*). The conversion of **1** to **4** represents a new synthesis for 2*H*-pyrroles.

Aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** photochemisch erzeugte Benzonitril-methylide **2** addieren sich glatt an «aktivierte», d.h. elektronenarme [2]–[5] oder gespannte [4]

¹⁾ 35. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation *N. Gakis*, Universität Zürich.