

236. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Ketonen, Acylcyaniden und Ketoestern

33. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Peter Claus²⁾, Paul Gilgen, Hans-Jürgen Hansen³⁾,
Heinz Heimgartner, Barry Jackson und Hans Schmid

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

(30. I. 74)

Summary. Similarly to aldehydes [6] ketones form 3-oxazolines *via* cyclo-addition to the benzonitrile-methylides **2** that arise photochemically from the 3-phenyl-2H-azirines **1**. With various ketones benzonitrile-isopropylide (**2a**) gives cyclo-addition products in very good preparative yields (*scheme 1*). Benzonitrile-ethylide (**2c**) and benzonitrile-benzylide (**2b**) [8] react, however, sluggishly with ketones, smooth cyclo-addition being observed in their case only with «activated» ketones (2,2,2-trifluoro-acetophenone, 1,1,1-trifluoro-2-propanone). With **1a** acetylacetone forms the bis-adduct **12**.

While the azirine **1a** reacts with cyclohexanone to yield essentially only the spiro-(3-oxazoline) **13**, it gives with cyclopentanone, depending on the reaction conditions, either the spiro-(3-oxazoline) **14** or the butenyl-3-oxazoline **15** (*scheme 3*). The formation of **15** has to be preceded by the photochemical formation of 4-pentenal from the ketone. Norcamphor and camphor react in a similar way (*schemes 4 and 5*).

The azirines **1a-c** react smoothly with the keto groups in acylcyanides and α -keto-esters, giving with the former 5-cyano-3-oxazolines and with the latter 5-ethoxycarbonyl-3-oxazolines (*schemes 6 and 7*).

β -Keto-esters (acetoacetic ester) form with the dipole arising from **1a** the expected addition product **31** and, *via* the protonated dipole **d** (*scheme 8*), finally the benzylidene-acetoacetic ester. Analogous results are obtained with malonodinitrile, trifluoro-acetamide and other weak acids such as alcohols [29] [30] (*scheme 9*).

The light-induced rearrangement of the bicyclic isoxazoline **37** into the oxazoline **38** is visualized as an intramolecular cyclo-addition reaction (*scheme 10*). The cyclo-addition in this case proceeds with the aldehyde group inverted as compared to the related intermolecular benzonitrile-methylide addition to aldehydes.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, werden 3-Phenyl-2H-azirine vom Typ **1** durch Licht der Wellenlänge *ca.* 300 nm in Benzonitril-methylide vom Typ **2**⁴⁾ umgewandelt, die thermisch mit zahlreichen Dipolarophilen unter Cycloaddition zu fünf-

1) 32. Mitteilung siehe [1].

2) Gegenwärtige Adresse: Organisch-chemisches Institut der Universität, A 1090 Wien.

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

4) In dieser Arbeit werden die Benzonitril-methylide(-isopropylide, -benzylide, usw.) in den Schemata stets in der dipolaren Form **2** geschrieben. Streng genommen wäre, nach den IUPAC-Nomenklaturregeln, die Bezeichnung «Methylide» usw. nur auf die zu **2** mesomere Formel mit negativer Ladung auf dem Ylid-Kohlenstoffatom:

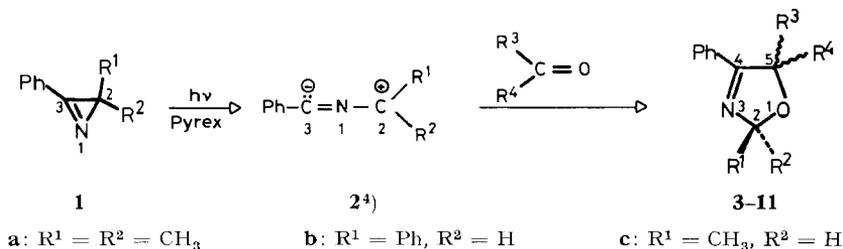


anwendbar.

gliedrigen Heterocyclen abreagieren [2–8]. Im folgenden berichten wir über die Reaktionen der Phenylazirine mit Ketonen, Acylcyaniden und Ketoestern.

1. Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Gegenwart von Ketonen. – «Aktivierte» Ketone wie 2,2,2-Trifluor-acetophenon und 1,1,1-Trifluor-2-propanon addieren sich glatt an die aus den 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1a** und **1b** photochemisch in Benzollösung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex erzeugten Benzonitril-methylide⁴⁾ **2a** und **2b** unter Bildung der 3-Oxazoline **3**, **4** bzw. **5** in hohen präparativen Ausbeuten [9] (*Schema 1*). Die Stereoisomeren **4a** und **4b** konnten durch

Schema 1



eingesetztes Keton	eingesetztes Azirin	3-Oxazolin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten ^{a)} (%)
2,2,2-Trifluor-acetophenon	1a	3 [9]	CH ₃	CH ₃	CF ₃	Ph	80
	1b	4 [9]	Ph	H	CF ₃	Ph	90 ^{b)}
1,1,1-Trifluor-2-propanon	1b	5	Ph	H	CF ₃	CH ₃	65 ^{c)}
5-Chlor-2-pentanon	1a	6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	75
Aceton	1a	7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	98
	1c ^{d)}	8	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	16,5
Acetophenon	1a	9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Ph	83,7
Benzophenon	1a	10	CH ₃	CH ₃	Ph	Ph	88,3
4-Acetyl-pyridin	1a	11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Pyridyl	70,4

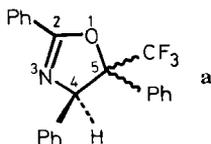
^{a)} Präparative Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Azirin.

^{b)} *cis,trans*-Stereoisomerengemisch im Verhältnis 1:1.

^{c)} *cis,trans*-Stereoisomerengemisch im Verhältnis 4:3 bzw. 3:4.

^{d)} Aus 1-Azido-1-phenyl-propen *in situ* bereitet.

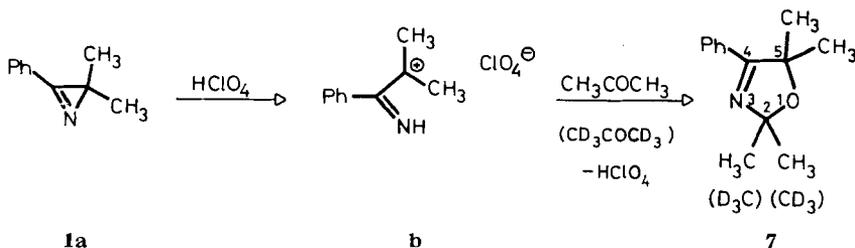
Chromatographie aufgetrennt werden; eine Zuordnung der Konfiguration war aber spektroskopisch nicht möglich. Dass sich die Benzonitril-methylide **2a, b** an die Ketone mit der gleichen Regiospezifität anlagern wie an Aldehyde, d. h. keine 2-Oxazoline



vom Typ **a** geben, folgt aus den spektralen Daten. So absorbiert z. B. im NMR.-Spektrum (CCl_4)⁵⁾ H an C(2) in den beiden Isomeren **4a** und **4b** bei 6,94 bzw. 6,90 ppm, ähnlich wie bei *cis*- und *trans*-2,4,5-Triphenyl-3-oxazolin [6]. Auch UV-, IR.- und Massen-Spektren stehen nur mit der 3-Oxazolinstruktur im Einklang (vgl. [6]). In den Additionsprodukten **5a** und **5b** aus 1,1,1-Trifluor-2-propanon und dem Nitril-ylid **2b** liegen ebenfalls 3-Oxazolinderivate vor, da die Verbindungen im NMR.-Spektrum für H an C(2) ein s bei 6,70 bzw. 6,60 ppm aufweisen.

Mit Aceton verläuft die Additionsreaktion weniger gut. Der durch Photolyse in benzolischer Lösung aus 1-Azido-1-phenyl-propen erzeugte Dipol **2c** [10] lieferte mit dem 7,5fachen Überschuss an Aceton das Addukt **8** nur in bescheidener Ausbeute (16,5%). Nach *Padwa et al.* [8] ergibt die Photoaddition von Aceton und 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) (2:1 Benzol/Aceton-Lösung; ca. 480facher Acetonüberschuss) das korrespondierende 3-Oxazolin in einer Ausbeute von knapp 40%. Recht glatt verlief hingegen die Reaktion mit dem 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) bei 30fachem Acetonüberschuss, wobei 2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7**) in nahezu quantitativer Ausbeute entstand. Die gleiche Verbindung resultiert nach *Leonard & Zwanenburg* [11] auch bei der Umsetzung von **1a** mit Aceton in 70proz. Perchlorsäure. Dass dabei aber strukturell entartete Verbindungen entstehen, zeigt der Versuch mit Hexadeuterioaceton [11] (Schema 2); bei der Photoreaktion von **1a**

Schema 2



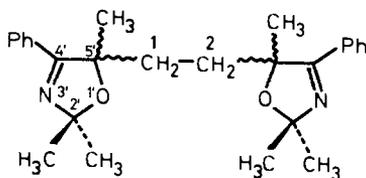
mit Hexadeuterioaceton müsste anstelle des d_6 -**7** in Schema 2 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5,5-di(trideuteriomethyl)-3-oxazolin entstehen; vgl. die Umsetzung von **1a** mit 1,1,1-Trifluor-2-propanon zu **5**.

Wie an Aceton, so addierte sich der photochemisch aus dem Dimethyl-phenyl-azirin **1a** entstehende Dipol **2a** auch an andere Ketone wie 5-Chlor-2-pentanon, Acetophenon, 4-Acetylpyridin und Benzophenon (Schema 1).

Die Photolyse des 2*H*-Azirins **1a** in Gegenwart von 0,5 Mol-Äquiv. Acetonylaceton gab in 74% Ausbeute ein 2:1 Gemisch (*rac.*, *meso*-Form) des Bisadditionsproduktes **12**⁶⁾.

⁵⁾ NMR.-Spektren bei 60 MHz; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett.

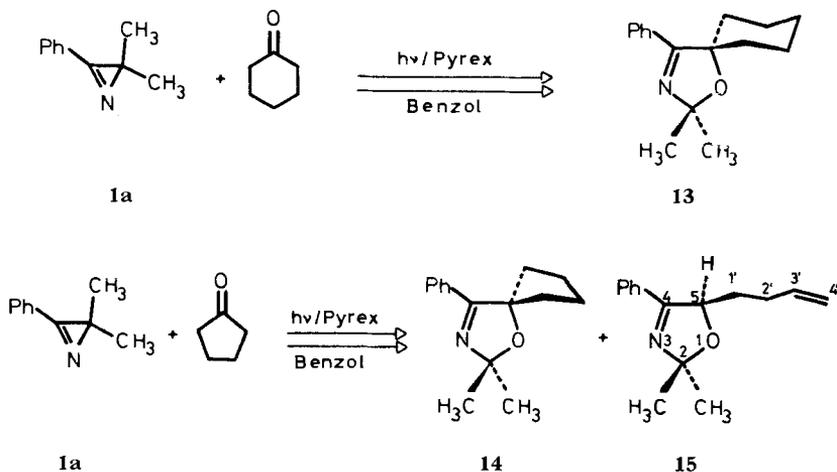
⁶⁾ Die Gemisch-Zusammensetzung wurde NMR.-spektroskopisch bestimmt. Durch fraktionierte Kristallisation konnte ein Isomeres stark angereichert werden. Es wurden keine Versuche unternommen, dessen Stereochemie festzulegen.



12

Cyclohexanon lieferte mit dem 2*H*-Azirin **1a** unter den üblichen Bestrahlungsbedingungen in 86% Ausbeute das Spiro-(3-oxazolin) **13** (Schema 3). Unter denselben Bedingungen gab Cyclopentanon ein Gemisch aus dem Spiro-(3-oxazolin) **14** und 5-(But-3'-en-yl)-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**15**) im Verhältnis 4:1 (Schema 3).

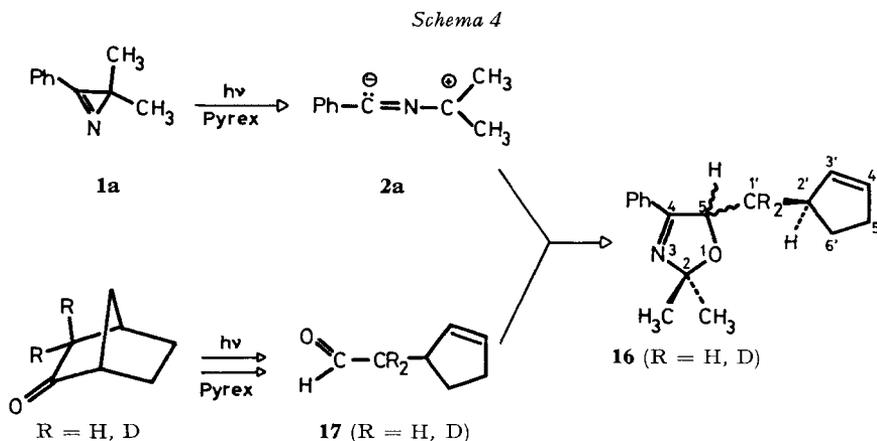
Schema 3



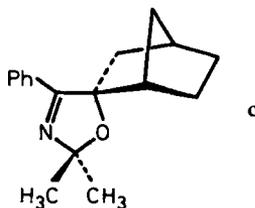
Die Bildung von **15** beruht auf der bekannten photochemischen Umwandlung von Cyclopentanon in 4-Pentalal [12–14], das dann wie andere Aldehyde (vgl. [6]) mit dem Nitril-methyldipol **2a** abreagiert. Das 3-Oxazolin **15** konnte in über 80% Ausbeute praktisch frei vom Isomeren **14** erhalten werden, wenn Cyclopentanon in benzolischer Lösung «vorbestrahlt» und dann nach Zugabe des Azirins **1a** weiterbestrahlt wurde. Die Photoreaktion von Cyclopentanon zum ungesättigten Aldehyd verläuft in Benzol mit höherer Quantenausbeute ($\Phi_{313\text{nm}} = 0,24$) als die entsprechende Reaktion des Cyclohexanons ($\Phi_{313\text{nm}} = 0,09$) [15]. Die Beobachtung, wonach Cyclohexanon mit **1a** nur das erwartete Spiro-(3-oxazolin) **13** gibt, ist wahrscheinlich einerseits auf die geringere Quantenausbeute für die 5-Hexenal-Bildung und andererseits auf die grössere Neigung der Carbonylgruppe des Cyclohexanons zu Additionsreaktionen gegenüber jener des Cyclopentanons zurückzuführen (vgl. das Verhältnis der Reduktionsgeschwindigkeiten von Cyclohexanon und Cyclopentanon mit NaBH_4 in 2-Propanol bei 0° : = 23 [16]). Aldehyde reagieren mit den Nitril-methyldipolen [6] zweifellos

rascher als Keton. Der Ringspannungseffekt ist somit in erster Linie für die Produktbildung verantwortlich⁷⁾).

Bei der gemeinsamen Bestrahlung von Norcampher und 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) entstand ausschliesslich das Gemisch der stereoisomeren 5- Δ^3 -Cyclopentenylmethyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazoline (**16**) (Schema 4), die Additions-



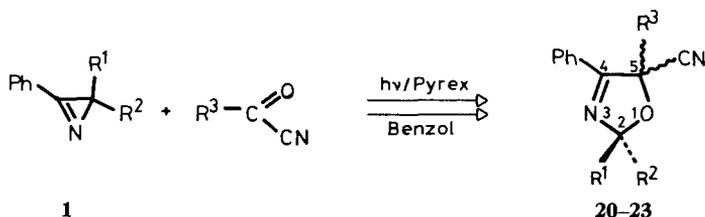
produkte des Benzonitril-isopropylids (**2a**)⁴⁾ an Δ^2 -Cyclopentenyl-acetaldehyd (**17**) [12] [19], in 55% Ausbeute, und kein Addukt des Typs **c**. Die Ausbeute an **16** liess sich durch «Vorbestrahlen» von Norcampher erhöhen. Das Verhältnis der beiden Stereoisomeren betrug 1:1.



Im NMR.-Spektrum (100 MHz) des Adduktgemisches **16** beobachtet man folgende Signale: Bei 5,3-5,1 ppm zwei *t*-artige *m* im Verhältnis 1:1 (H an C(5) der beiden Diastereoisomeren); diese Signale fallen im Spektrum von d_2 -**16**, das aus der Photoreaktion von 3,3-Dideuterio-norcampher mit **1a** resultierte, zu zwei *s* mit Feinstruktur bei 5,20 und 5,17 ppm zusammen. In einem Stereoisomeren von **16** treten die zwei olefinischen Protonen an C(3') und C(4') als *s* bei 5,60, im andern als 14-Linien *m* zwischen 5,6 und 5,85 ppm auf; Intensitätsverhältnis 1:1. Das Proton an C(2') von beiden Isomeren erscheint als breites *s* bei 2,9 ppm, die Protonen an C(5') und C(6') als *m* bei 2,5-1,9 ppm und die Protonen an C(1') als *m* zwischen 1,8 und 1,5 ppm. Das letztere

⁷⁾ Bekanntlich geben cyclische Ketone durch *Norrish*-Typ-I-Spaltung, gefolgt von einer H-Verschiebung, auch Ketene [12] [13] [17], die mit dem Benzonitril-methylid **2a** zu 5-Alkyliden-2,2-dimethyl-3-oxazolinen abreagieren könnten (vgl. [18]). Derartige Reaktionsprodukte wurden aber nicht aufgefunden.

Schema 6



eingesetztes Acylcyanid	eingesetztes Azirin	3-Oxazolin	R ¹	R ²	R ³	Ausbeuten (%) ^{a)}
Benzoyl	1a	20	CH ₃	CH ₃	Ph	65
Benzoyl	1b	21	Ph	H	Ph	86,5 ^{b)}
Benzoyl	1c ^{c)}	22	CH ₃	H	Ph	89,5 ^{b)}
Acetyl	1c ^{c)}	23	CH ₃	H	CH ₃	74,7 ^{b)}

a) Präparative Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Azirin.

b) *cis,trans*-Stereoisomerengemisch.

c) Aus 1-Azido-1-phenyl-propen *in situ* bereitet.

(**1c**) wurde dessen Vorläufer, 1-Azido-1-phenyl-propen eingesetzt. Auch der hier entstehende Dipol **2c** reagiert sowohl mit Benzoyl- als auch mit Acetyl-cyanid in recht guten Ausbeuten mit derselben Regiospezifität wie die Ketone (Schema 6). Die 3-Oxazoline **21–23** geben Anlass zu *cis,trans*-Isomeren, die in allen Fällen in vergleichbaren Mengen gebildet wurden. Die Stereoisomeren wurden im Falle von **21** aufgetrennt; eine Zuordnung der Konfiguration konnte nicht getroffen werden. Im übrigen entsprechen die spektralen Daten (s. exper. Teil) in jeder Hinsicht den vorgeschlagenen Strukturen. Die Nitrilgruppe trat, wie erwähnt, in keinem Fall in die Reaktion ein. Sie kann aber in Form des Cyanameisensäure-esters [9] (vgl. auch die Addition dieser Verbindung an Benzonitril-*p*-nitrobenzylid [24]) sowie in anders «aktivierter» Form mit den Benzonitril-methyliden **2** dipolare Cycloadditionen eingehen⁹⁾¹⁰⁾.

3. Bestrahlung von 3-Phenyl-2H-azirinen in Gegenwart von Ketoestern. –

Die Resultate der Bestrahlungen von 3-Phenyl-2H-azirinen **1** in Gegenwart von α -Ketoestern sind in Schema 7 aufgeführt. Während bei der Reaktion der photochemisch gebildeten Benzonitril-methylide des Typs **2** mit Mesoxalsäure-diäthylester nur die Produkte **24–26**, die der üblichen regiospezifischen Addition¹¹⁾ von **2** an die Ketogruppe entsprechen, gefunden werden konnten [9], bildete sich mit Brenztraubensäure-äthylester ein Gemisch aus 5-Äthoxycarbonyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**27**) und einem weiteren Produkt, das im NMR.-Spektrum¹²⁾ eine Acetyl- und eine Ätho-

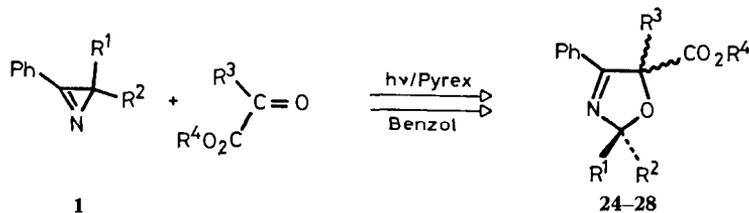
⁹⁾ Siehe eine spätere Mitteilung.

¹⁰⁾ Vgl. auch die Cycloadditionen von aktivierten Nitrilgruppen mit den mit Benzonitril-methyliden verwandten Nitriloxiden [25].

¹¹⁾ Nach Huisgen *et al.* [26] addiert sich Benzonitril-4-nitrobenzylid an Mesoxalsäure-diäthylester unter Bildung des entsprechenden 2-Oxazolins; das den Verbindungen **24–26** entsprechende 3-Oxazolin wird nur zu 4% gebildet. Bei der Umsetzung von 4-Nitrobenzonitril-benzylid mit Mesoxalsäure-diäthylester resultiert ein nahezu 1:1-Gemisch der entsprechenden 2- und 3-Oxazoline.

¹²⁾ Vgl. exper. Teil, Abschnitt 3.4.

Schema 7

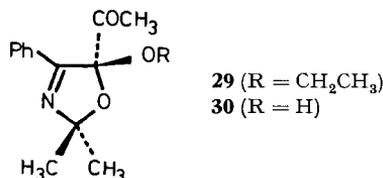


eingesetzter Ketoester	eingesetztes Azirin	3-Oxazolins	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten ^{a)} (%)
Mesoxalsäure-diäthylester	1a	24 [9]	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	50,0
	1b	25 [9]	Ph	H	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	59,0
	1c ^{b)}	26 [9]	CH ₃	H	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	31,5
Brenztraubensäure-äthylester	1a	27	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	20,9
Phenylglyoxylsäure-methylester	1a	28	CH ₃	CH ₃	Ph	CH ₃	17,8

^{a)} Präparative Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Azirin.

^{b)} Aus 1-Azido-1-phenyl-propen *in situ* gebildet.

xyl-Gruppe aufweist. Beim Versuch, dieses Produkt mittels Chromatographie zu reinigen, trat Umwandlung in 5-Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**30**) ein, dessen Konstitution aus spektralen Daten abgeleitet wurde. Dem ursprüng-



lichen Photoprodukt muss somit die Formel des 5-Acetyl-5-äthoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolins (**29**) zukommen. Bei seiner Bildung hat nicht die Keton- sondern die Estercarbonyl-Gruppe mit Benzonnitril-isopropylid (**2a**) reagiert. Additionen dieses Typs sind in der Reihe der halogenierten Ester, wie z. B. Trifluoressigsäure-äthylester, schon beobachtet worden [4] [5] [27].

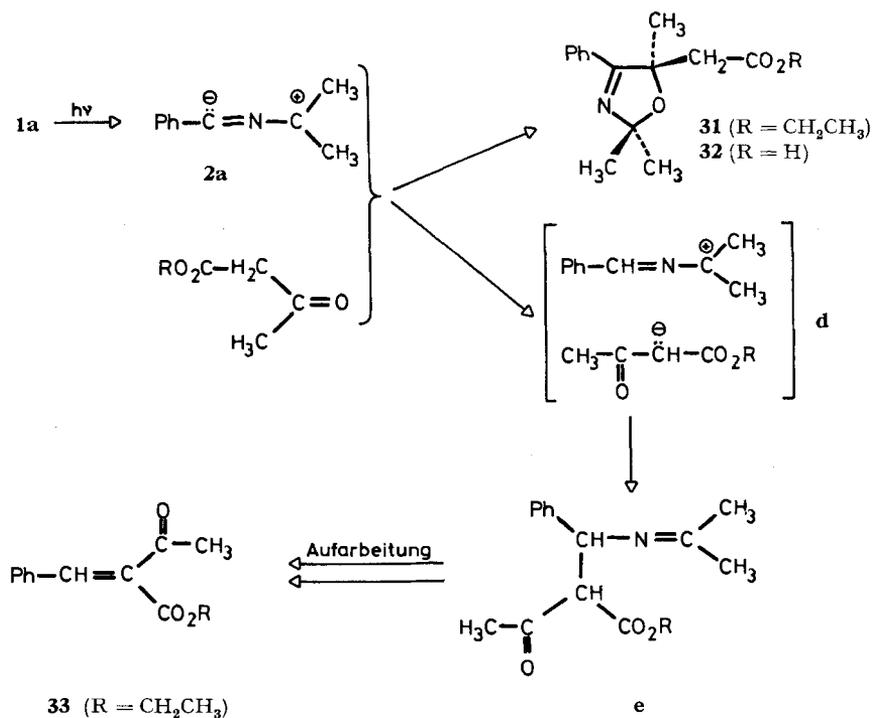
Die photochemische Umsetzung von **1a** mit Phenylglyoxylsäure-methylester verlief uneinheitlich; Hauptprodukt stellte das Ketonadditionsprodukt **28** dar (Schema 7).

Aus der Bestrahlung von **1a** und Acetessigsäure-äthylester erhielt man nach Destillation bei 115–125°/0,02 Torr in 68% Ausbeute ein Produktgemisch. Beim Versuch, das Hauptprodukt durch Chromatographie zu reinigen, isolierte man ein 3:1-Gemisch von 5-Äthoxycarbonylmethyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**31**; Ausbeute ca. 25%; es liess sich zur kristallinen Säure **32** verseifen) und ein Nebenprodukt, das ein Stereoisomeres (**33a**)¹³⁾ des Benzyliden-acetessigsäureäthylesters darstellte. Bei

¹³⁾ **33a** repräsentiert das Stereoisomere mit dem kleineren R_f-Wert (vgl. exper. Teil); die Konfiguration von **33a** bzw. **33b** ist bisher unbekannt.

weiterer chromatographischer Reinigung trat teilweise *cis,trans*-Isomerisierung zum Stereoisomeren **33b** ein. **33a** bzw. **33b** wurde durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material [28] identifiziert. Es konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, ob im Rohprodukt auch noch das Addukt der Estergruppe des Acetessigesters an den Dipol **2a** enthalten war.

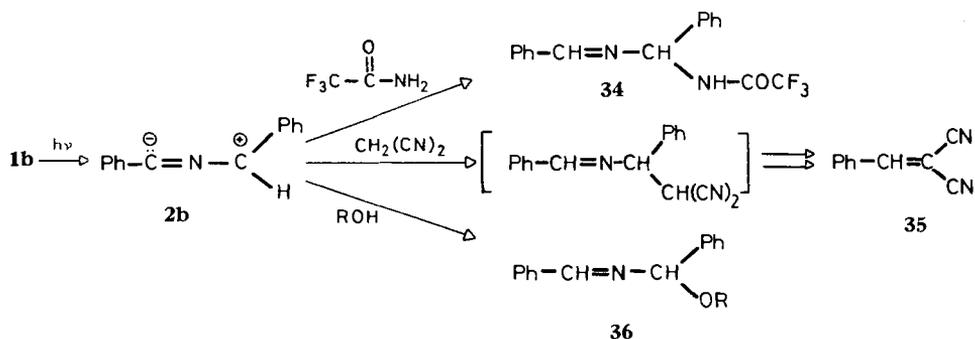
Schema 8



Für die Bildung von Benzyliden-acetessigsäureäthylester (**33**) kann man den in *Schema 8* vorgeschlagenen Mechanismus postulieren¹⁴): Protonierung des Benzonitrilmethylids **2a** durch die Enolform des Acetessigesters ($pK_a = 10,7$) führt zum Ionenpaar **d**, aus dem **e** resultiert. Diese zweifellos sehr instabile, bisher noch nicht beschriebene Verbindung liess sich nicht isolieren. Bei der *Aufarbeitung* entsteht daraus (unter Abspaltung von Ammoniak und Aceton) **33**. Das der Verbindung **e** entsprechende Produkt **34** wird bei der Photolyse von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) in Anwesenheit von Trifluoressigsäure gebildet (30%; *Schema 9*). Dieses wird schon bei der Chromatographie an Kieselgel zu Benzaldehyd hydrolysiert. In derselben Weise addieren sich auch Alkohole an Dipole des Typs **2** zu sehr hydrolyseempfindlichen Produkten vom Typ **36** [29] [30]. Bei der Photoreaktion von **1b** mit Malonodinitril konnte – ähnlich wie bei der Photoreaktion mit Acetessigestern – nur Benzylidenmalonodinitril (**35**) isoliert werden.

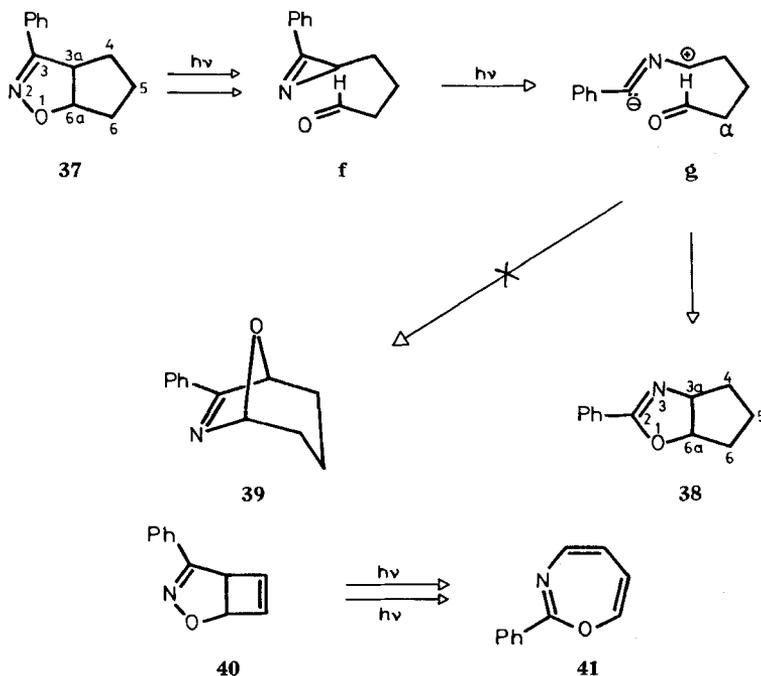
¹⁴) Dieser wurde bereits in Vorträgen (H.S.) vor der Zürcher und Basler Chemischen Gesellschaft (Dezember 1972 und Januar 1973) aufgeführt.

Schema 9



4. Photoisomerisierung von *cis*-3-Phenyl-4,5,6,6a-tetrahydro-3aH-cyclopenta[*d*]isoxazol (37). – Der nach *Barbulescu & Gruenanger* [31] synthetisierte Heterocyclus **37** gab bei Bestrahlung in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Quarz in etwa 30% Ausbeute *cis*-2-Phenyl-4,5,6,6a-tetrahydro-3aH-cyclopenta[*d*]oxazol (**38**) vom Smp. 48–51° [32] [33] neben 66% unverändertem **37**. Bei Überbestrahlung wurde **38** allmählich in stark gefärbte, die Photoreaktion **37**→**38** löschende Folgeprodukte umgewandelt. **38** wurde aufgrund seines Smp. [32] [33], des Smp. seines Pikrates [32] und seiner spektralen Daten (vgl. exper. Teil) identifiziert. Neben dem Heterocyclus **38** entstand in kleiner Menge ein Nebenprodukt, das nicht rein erhalten

Schema 10



werden konnte; es wurde durch saure Hydrolyse zerstört, so dass das säurestabile **38** rein erhalten wurde. Das eigentlich erwartete Photoprodukt **39** wurde nicht isoliert.

Der Bildungsweg für **38** ist in *Schema 10* wiedergegeben. Wie früher gezeigt wurde, wandeln sich 3-Phenyl-2-isoxazoline bei Bestrahlung in Benzol in 3-Phenyl-2*H*-azirine und Aldehyde um [29] (vgl. auch [34]). Die entsprechende Reaktion von **37** verläuft intramolekular und liefert das nicht isolierbare Zwischenprodukt **f**. Die photochemische Öffnung des Azirinringes führt zum Benzonitril-(4-formylbutylid) **g**⁴), das in einem Bindungsabstand eine Aldehydgruppe enthält. Aldehyde reagieren mit Benzonitril-yliden sehr glatt und regiospezifisch zu 2-Phenyl-3-oxazolinen [6] [29]. Entsprechend sollte aus **g** das etwas gespannte Oxazolinderivat **39** entstehen. Gebildet wird aber, zumindest stark überwiegend, das Produkt nach dem umgekehrten Anlagerungsmodus, nämlich **38**. Eine Betrachtung der Übergangszustände dieser thermischen, im Falle von **2b** mit Trifluoressigsäure-methylester schon bei sehr tiefen Temperaturen ($\lesssim -150^\circ$) [5] ablaufenden Cycloadditionen zeigt für den Übergang **g**→**39**, dass eine sterische Wechselwirkung zwischen der zur Aldehydgruppe α -ständigen Methylengruppe und dem Phenylkern des Dipols auftritt. Zudem besitzt bei diesem Übergangszustand das Carbonyl-C-Atom partiellen *sp*²-Charakter (*Bredt'sche* Regel). Beide Faktoren entfallen für den cyclischen Übergangszustand der Reaktion **g**→**38**. Die im allgemeinen durch polare Effekte bewirkte Regiospezifität der Cycloaddition von Benzonitril-yliden des Typs **2** [6] kann offenbar durch sterische Effekte relativ leicht überspielt werden (vgl. hierzu aber Fussnote¹¹)).

In analoger Weise wie die Umwandlung **37**→**38** ist offenbar die von *Mukai & Sukawa* [35] beobachtete Photoisomerisierung des 4-Phenyl-2-oxa-3-azabicyclo[3.2.0]-hepta-3,6-diens (**40**) in 2-Phenyl-1,3-oxazepin (**41**) zu deuten (*Schema 10*).

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, der analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn *H. Frohofer* für IR.-Spektren und Analysen und Herrn Prof. *K. Grob* für Glaskapillarkolonnen. – Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Die *Smp.* wurden auf dem *Kofler*-Mikroheiztisch, auf dem *Büchi*-*Smp.*-Apparat nach *Tottoli* oder auf dem *Smp.*-Apparat *Mettler* FP-2 bestimmt. *UV.-Spektren* in 95proz. Äthanol; Angabe der Extremwerte in nm ($\log \epsilon$). *IR.-Spektren*, wenn nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff; Angabe in cm^{-1} . *¹H-NMR.-Spektren*, wenn nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 oder 100 MHz (vgl. ⁵); *¹³C-NMR.-Spektren* bei 25,2 MHz (vgl. ⁸). *Massenspektren* (MS.) an einem *CEC*-Gerät vom Typ 21-110B bei 70 eV; Angaben der *Pike* in *m/e* (rel. %). – *Bestrahlungen* in halbzylindrischen Quarzgefässen [36] mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ TQ-150 (*Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) unter Argon und, wenn nicht anders vermerkt, hinter Pyrex. Lösungsmittel Benzol (krist. zur Analyse, *Merck*). Gesamtvolumen der bestrahlten Lösungen 90 ml; Konzentration der 3-Phenyl-2*H*-azirine **1** ca. 0,02M bei 3–5fach molarem Überschuss an Dipolarophil. Kühlung der Bestrahlungslampe sowie des Reaktionsgefässes durch fließendes Wasser von 12–13°. – *Abdampfoperationen* mit dem Rotationsverdampfer (RV.) bei 30–40° und 80 Torr. *Destillation* der Produkte im Kugelrohr mit Angabe der Luftbadtemperatur. – *Analytische Dünnschichtchromatogramme* (DC.) an Kieselgel N–HR/UV₂₅₄ (Fertigfolien POLYGRAM, *Macherey-Nagel*), *präparative Schichtchromatographie* (präp. DC.) an Kieselgel F-254 (PSC-Fertigplatten, *Merck*) oder Kieselgel GF₂₅₄ (*Merck*). Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt, Pentan/Äther 5:1. Säulenchromatographie an Kieselgel (70–325 mesh ASTM, *Merck*).

Ausgangsmaterialien: 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a** [11], Sdp. 86–88°/12 Torr) und 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1b** [37], Smp. 67–70°) wurden in chromatographisch reiner Form eingesetzt; 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (**1c** [10]) wurde *in situ* durch Bestrahlung von 1-Azido-1-phenylpropen erzeugt, welches gemäss DC. und GC. bereits ca. 5% **1c** enthielt. Weitere Edukte waren zumeist käufliche Präparate, welche durch Destillation oder Kristallisation gereinigt wurden.

1. Acylcyanide als Dipolarophile. – 1.1. 5-Cyano-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**20**). 273,0 mg (1,88 mmol) **1a** und 606 mg (4,6 mmol) Benzoylcyanid wurden in Benzol während 5 Std. bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Photoprodukt durch präp. DC. zusammen mit dem fast gleich schnell laufenden, überschüssigen Benzoylcyanid isoliert. Benzoylcyanid und geringe Mengen Benzoesäure entfernte man durch Kugelrohrdestillation bis 90°/0,01 Torr. Destillation bei 110–120°/0,001 Torr ergab 339,0 mg (65%) **20** als leicht gelbliches, zähflüssiges Öl. UV.: λ_{\max} 250 (4,16). – IR.: 1633 (C=N), 1382 und 1369 ($>C(CH_3)_2$), keine C≡N-Bande sichtbar. – NMR. (60 MHz): 7,7–7,0 (*m*; 10 arom. H); 1,65 und 1,60 (2 *s*; je eine CH₃-Gruppe an C(2)). – MS.: 276 (*M*⁺, 5), 261 (3), 219 (9), 173 (100), 158 (7), 145 (17), 115 (74), 105 (37), 104 (42), 77 (32).

C₁₈H₁₆N₂O (276,34) Ber. C 78,24 H 5,84 N 10,14% Gef. C 77,97 H 5,88 N 10,37%

1.2. 5-Cyano-2,4,5-triphenyl-3-oxazolin (**21**). 274,9 mg (1,42 mmol) **1b** und 1610 mg (12,3 mmol) Benzoylcyanid wurden in Benzol während 5 Std. bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Benzoylcyanids (vgl. 1.1) erhielt man nach Destillation bei 160–170°/0,001 Torr 397,9 mg (86,5%) **21** als zähes gelbes Öl, das sich als Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren erwies. Durch präp. DC. konnten **21a** (Rf = 0,19) und **21b** (Rf = 0,28) getrennt und in vergleichbaren Mengen erhalten werden.

21a: Zähes, gelbes Öl. IR.: 1642 (C=N), keine C≡N-Bande sichtbar. – NMR. (60 MHz): 7,8–7,5 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,0 (*m*; 13 arom. H): 6,83 (*s*; H an C(2)). – MS.: 324 (*M*⁺, 1), 297 (2), 221 (100), 193 (46), 167 (16), 115 (46), 105 (52), 90 (37), 89 (35), 77 (52).

21b: Smp. 102,5–104,0° (Hexan; *Tottoli*). UV.: λ_{\max} 252,5 (4,21). – IR.: 1640 (C=N), keine C≡N-Bande sichtbar. – NMR. (60 MHz): 7,8–7,5 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,0 (*m*; 13 arom. H); 6,88 (*s*; H an C(2)). – MS.: 324 (*M*⁺, 1), 297 (2), 221 (100), 193 (34), 167 (16), 115 (46), 105 (52), 90 (31), 89 (29), 77 (46).

C₂₂H₁₆N₂O (324,39) Ber. C 81,46 H 4,97 N 8,63% Gef. C 81,38 H 5,26 N 8,81%

1.3. 5-Cyano-2-methyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**22**). 245,5 mg (1,56 mmol) 1-Azido-1-phenylpropen und 504 mg (3,84 mmol) Benzoylcyanid wurden in Benzol während 13 Std. bestrahlt und wie unter 1.1 beschrieben aufgearbeitet. Destillation bei 110–120°/0,001 Torr ergab 364,9 mg (89,5%) **22** als leicht gelbliches Öl. Das *cis*, *trans*-Gemisch (vgl. NMR.-Spektrum) wurde nicht aufgetrennt. – IR. (CH₂Cl₂): 1634 (C=N), keine C≡N-Bande sichtbar. – NMR. (60 MHz): 7,7–7,05 (*m*; 10 arom. H); 6,02 und 5,95 (2 *q*, *J* = 6 Hz; H an C(2) des *cis*- bzw. *trans*-Isomeren); 1,57 (*d*, *J* = 6 Hz; CH₃ an C(2)). – MS.: 262 (*M*⁺, 20), 247 (1,5), 219 (4,5), 218 (4,5), 159 (71), 131 (33), 115 (100), 105 (89), 77 (59).

C₁₇H₁₄N₂O (262,31) Ber. C 77,84 H 5,37 N 10,67% Gef. C 77,57 H 5,63 N 10,89%

1.4. 5-Cyano-2,5-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**23**). 332,2 mg (2,1 mmol) 1-Azido-1-phenylpropen und 561 mg (8,1 mmol) Acetylcyanid wurden in Benzol während 140 Min. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Acetylcyanids. Die Destillation bei 75–85°/0,01 Torr lieferte 358,9 mg (74,7%) **23** als farbloses Öl. Das *cis*, *trans*-Isomeregemisch wurde nicht aufgetrennt. – IR.: 1640 (C=N), keine C≡N-Bande sichtbar. – NMR. (60 MHz): 8,0–7,7 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,1 (*m*; 3 arom. H); 5,90 und 5,87 (2 *q*, *J* = 6 Hz; H an C(2) des *cis*- bzw. *trans*-Isomeren); 1,82 und 1,76 (2 *s*; CH₃ an C(5) der Stereoisomeren); 1,52 und 1,48 (2 *d*, *J* = 6 Hz; CH₃ an C(2) der Stereoisomeren). – MS.: 200 (*M*⁺, 3), 174 (60), 173 (24), 145 (25), 133 (53), 105 (41), 104 (100), 103 (38), 77 (36).

C₁₂H₁₂N₂O (200,24) Ber. C 71,98 H 6,04 N 13,99% Gef. C 71,74 H 6,16 N 14,19%

2. Ketone als Dipolarophile. – 2.1. 5-Methyl-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**5**). 293,5 mg (1,52 mmol) **1b** und 1055 mg (9,4 mmol) 1,1,1-Trifluor-2-propanon wurden in Benzol während 200 Min. bestrahlt. Das Reaktionsgefäss wurde auf ca. –10° gekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.4 beschrieben und lieferte nach Destillation bei 100–110°/0,001 Torr 302,6 mg

(65%) **5** als *cis,trans*-Gemisch. Die Isomeren **5a** (Rf = 0,31) und **5b** (Rf = 0,41) wurden durch präp. DC. getrennt und im Verhältnis 4:3 isoliert. Eine Zuordnung der Konfigurationen konnte nicht getroffen werden.

5a: Smp. 64–66° (Hexan, *Tottoli*). – IR. (CHCl₃): 1627 (C=N). – NMR. (60 MHz): 7,85–7,6 (*m*; 2 arom. H); 7,4–7,05 (*m*; 8 arom. H); 6,70 (*s*; H an C(2)); 1,78 (*s*; CH₃ an C(5)). – MS.: 305 (*M*⁺, 100), 236 (41), 202 (12), 201 (20), 193 (44), 165 (10), 133 (15), 105 (84), 90 (98), 77 (52).

5b: Smp. 69–70° (Hexan, *Tottoli*). – UV.: λ_{max} 248 (4,19). – IR. (CHCl₃): 1626 (C=N). – NMR. (60 MHz): 7,9–7,65 (*m*; 2 arom. H); 7,4–7,1 (*m*; 8 arom. H); 6,60 (*s*; H an C(2)); 1,80 (*s*; CH₃ an C(5)). – MS.: 305 (*M*⁺, 100), 236 (36), 202 (13), 201 (17), 193 (36), 165 (10), 133 (14), 105 (76), 90 (98), 77 (55).

C₁₇H₁₄F₃NO (305,32) Ber. C 66,88 H 4,62 N 4,58% Gef. C 66,81 H 4,83 N 4,67%

2.2. 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**3**). 500 mg (3,45 mmol) **1a** wurden in Gegenwart von 3,0 g (17,25 mmol) 2,2,2-Trifluoracetophenon in 80 ml Benzol während 1 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Reinigung des Rückstandes durch präp. DC. erhielt man 880 mg (80%) **3** [9]. – UV.: λ_{max} 245,5 (4,06). – IR. (Film): 1629 (C=N), 1383 und 1363 (>C(CH₃)₂). – NMR. (100 MHz): 7,7–7,5 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,1 (*m*; 8 arom. H); 1,62 und 1,54 (2 *s*; je eine CH₃-Gruppe an C(2)). – MS.: 319 (*M*⁺, 5), 304 (6,5), 262 (5,5), 261 (6), 216 (100), 201 (6,5), 193 (5,5), 165 (4,5), 159 (6,5), 158 (7), 145 (35), 119 (16), 105 (17), 104 (37), 103 (10), 77 (20).

2.3. 2,4,5-Triphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**4**). In Analogie zu 2.2 wurden 500 mg (2,59 mmol) **1b** und 2,26 g (12,95 mmol) 2,2,2-Trifluoracetophenon in Benzol bestrahlt. Man erhielt nach üblicher Aufarbeitung 950 mg (90%) eines 1:1-Gemisches der beiden Stereoisomeren *cis*- und *trans*-2,4,5-Triphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**4a** und **4b**) [9]. **4a** (Rf = 0,55) und **4b** (Rf = 0,60) liessen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther auftrennen, eine Zuordnung der Konfigurationen konnte jedoch nicht getroffen werden.

4a: Smp. 77,5–78,1° (Pentan, FP-2). – UV.: λ_{max} 251 (4,15). – IR.: 1627 (C=N). – NMR. (100 MHz): 7,65–7,45 (*m*; 4 arom. H); 7,45–7,05 (*m*; 11 arom. H); 6,94 (*s*; H an C(2)). – MS.: 367 (*M*⁺, 3), 366 (1,5), 298 (1,5), 264 (100), 195 (43), 193 (36), 167 (35), 105 (27), 90 (46), 89 (25), 77 (25).

4b: Smp. 61,6–62,2° (Pentan, FP-2). – UV.: λ_{max} 248 (4,16). – IR.: 1629 (C=N). – NMR. (100 MHz): 7,75–7,15 (*m*; 15 arom. H); 6,90 (*s*; H an C(2)). – MS.: 367 (*M*⁺, 5,5), 366 (3), 298 (2,5), 264 (100), 195 (59), 193 (59), 167 (48), 105 (45), 90 (65), 89 (41), 77 (40).

2.4. 5-(3'-Chlorpropyl)-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**6**). 501 mg (3,45 mmol) **1a** wurden in 80 ml Benzol gelöst (*c* = 4,32 × 10⁻² M) und in Gegenwart von 420 mg (3,50 mmol) frisch destilliertem 5-Chlor-2-pentanon während 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert (präp. DC.). Die Hauptzone wurde eluiert und bei 110°/0,01 Torr destilliert. Man erhielt 696 mg (75%) **6** als farbloses Öl. – UV.: λ_{max} 241 (4,08). – IR.: 1625 (C=N), 1380 und 1365 (>C(CH₃)₂). – NMR. (100 MHz): 7,9–7,7 (*m*; 2 arom. H); 7,45–7,25 (*m*; 3 arom. H); 3,55–3,35 (*t*-artiges *m*; 2 H an C(3')); 2,1–1,6 (*m*; je 2 H an C(1') und C(2')); 1,57 (*s*; CH₃ an C(5)); 1,46 (*s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 252 (*M*⁺, ³⁷Cl, 32), 250 (*M*⁺, ³⁶Cl, 100), 211 (16), 209 (46), 189 (14), 188 (99), 162 (9), 146 (20), 145 (98), 144 (16), 127 (18), 120 (10), 105 (16), 104 (86), 103 (25), 91 (16), 77 (23).

C₁₅H₂₀ClNO Ber. C 67,78 H 7,52 Cl 13,34 N 5,27%
(265,78) Gef. „ 67,96 „ 7,50 „ 13,16 „ 5,56%

2.5. 2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7**). 315,0 mg (2,17 mmol) **1a** und 5 ml (*ca.* 68 mmol) Aceton wurden in Benzol während 3 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.4 beschrieben. Destillation bei 60–70°/0,01 Torr ergab 433,9 mg (98%) **7** als farbloses Öl. – UV.: λ_{max} 241 (4,04). – IR.: 1631 (C=N), 1388, 1382 und 1370 (>C(CH₃)₂). – NMR.: (100 MHz): 7,9–7,8 (*m*; 2 arom. H); 7,35–7,25 (*m*; 3 arom. H); 1,53 und 1,44 (2 *s*; je 2 CH₃-Gruppen an C(2) und C(5)). – MS.: 203 (*M*⁺, 0,2), 188 (100), 147 (54), 145 (65), 119 (20,5), 104 (76), 100 (17,5), 91 (14), 77 (32).

C₁₃H₁₇NO (203,29) Ber. C 76,81 H 8,43 N 6,89% Gef. C 76,56 H 8,39 N 6,77%

2.6. 2,5,5-Trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**8**). 285,7 mg (1,81 mmol) 1-Azido-1-phenyl-propen und 1 ml (*ca.* 13,5 mmol) Aceton wurden in Benzol während 145 Min. bestrahlt. Nach dem Ent-

fernen des Lösungsmittels wurde bei 100–140°/12 Torr destilliert. Man erhielt 55,9 mg (16,5%) nahezu reines **8**. Präp. DC. und erneute Destillation bei 105–115°/12 Torr lieferten 37,6 mg (11%) reines **8** als farbloses Öl. – NMR.: (60 MHz): 7,9–7,5 (*m*; 2 arom. H); 7,35–7,1 (*m*; 3 arom. H); 5,57 (*q*, *J* = 6 Hz; H an C(2)); 1,54 und 1,45 (2 *s*; je eine CH₃-Gruppe an C(5)); 1,36 (*d*, *J* = 6 Hz; CH₃ an C(2)). – MS.: 189 (*M*⁺, 4,5), 174 (42), 147 (31), 131 (81,5), 104 (55), 103 (52), 86 (100), 77 (42,5), 58 (72,5).

C₁₂H₁₅NO (189,26) Ber. C 76,16 H 7,99% Gef. C 75,92 H 8,13%

2.7. 2,2,5-Trimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**9**). 283,7 mg (1,96 mmol) **1a** und 775,7 mg (6,45 mmol) Acetophenon wurden während 2 Std. in Benzol bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde überschüssiges Acetophenon durch Destillation im Kugelrohr bei 50–95°/0,01 Torr entfernt. Destillation des Rückstandes bei 105–115°/0,01 Torr ergab 466,7 mg farbloses Öl, welches sich aus 93% **9** und 7% Acetophenon zusammensetzte (korrigierte Ausbeute an **9**: 83,7%). Neuerliche fraktionierte Destillation im Kugelrohr lieferte analysereines Produkt **9**. – UV.: λ_{max} 243 (4,06). – IR.: 1627 (C=N), 1373 und 1361 (>C(CH₃)₂). – NMR. (60 MHz): 7,55–7,0 (*m*; 10 arom. H); 1,82 (*s*; CH₃ an C(5)); 1,49 und 1,46 (2 *s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2)). – MS.: 265 (*M*⁺, 4), 250 (5,5), 209 (12), 193 (3), 162 (83), 161 (36,5), 145 (43), 120 (4), 104 (100), 103 (34), 77 (35).

C₁₈H₁₉NO (265,36) Ber. C 81,47 H 7,22 N 5,27% Gef. C 81,60 H 7,07 N 5,07%

2.8. 2,2-Dimethyl-4,5,5-triphenyl-3-oxazolin (**10**). 286,0 mg (1,97 mmol) **1a** und 895,8 mg (4,9 mmol) Benzophenon wurden in Benzol während 140 Min. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der grösste Teil des überschüssigen Benzophenons durch Säulenchromatographie abgetrennt; das restliche Benzophenon wurde durch Destillation im Kugelrohr bis 110°/0,01 Torr entfernt. Den Rückstand kristallisierte man aus Benzol/Hexan um. Dabei erhielt man 569,5 mg (88,3%) **10** vom Smp. 154–155° (*Totoli*). – UV.: λ_{max} 240 (4,06). – IR.: 1626 (C=N), 1384 und 1369 (>C(CH₃)₂). – NMR. (60 MHz): 7,5–7,25 (*m*; 2 arom. H); 7,25–7,0 (*m*; 13 arom. H); 1,49 (*s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2)). – MS.: 327 (*M*⁺, 1), 312 (1), 271 (4,5), 224 (89), 166 (100), 165 (74), 145 (28), 104 (33), 77 (22).

C₂₃H₂₁NO (327,43) Ber. C 84,37 H 6,47 N 4,27% Gef. C 84,52 H 6,22 N 4,43%

2.9. 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-(4'-pyridyl)-3-oxazolin (**11**). 302,7 mg (2,09 mmol) **1a** und 735,0 mg (6,07 mmol) 4-Acetylpyridin wurden in Benzol während 2 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.6 beschrieben und ergab nach dem Entfernen des überschüssigen 4-Acetylpyridins bei 40–80°/0,02 Torr und Destillation bei 100–120°/0,01 Torr 537,0 mg (96,3%) rohes **11**, das mit ca. 10% 4-Acetylpyridin verunreinigt war. Fraktionierte Kugelrohrdestillation lieferte 392,4 mg (70,4%) reines **11**, das beim Abkühlen erstarrte und bei 45,4–46,0° schmolz. – UV.: λ_{max} 247,5 (4,08). – IR.: 1633 (C=N), 1384, 1379 und 1369 (>C(CH₃)₂). – NMR. (60 MHz): 8,3–8,2 (*m*; 2H des Pyridylrestes); 7,65–7,35 (*m*; 2 arom. H); 7,25–7,1 (*m*; 5 arom. H und 2H des Pyridylrestes); 1,90 (*s*; CH₃ an C(5)); 1,60 (*s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 266 (*M*⁺, 6), 251 (15), 210 (26), 163 (100), 148 (25), 145 (29), 104 (73), 78 (24,5), 77 (23).

C₁₇H₁₈N₂O (266,35) Ber. C 76,66 H 6,81 N 10,52% Gef. C 76,37 H 6,87 N 10,21%

2.10. 1,2-Di-(2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-yl)-äthan (**12**). 354,5 mg (2,44 mmol) **1a** und 130,3 mg (1,14 mmol) Acetylaceton wurden in Benzol während 165 Min. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Hauptprodukt (Rf = 0,06, Pentan/Äther 5:1) durch präp. DC. (Benzol/Essigester 4:1) isoliert. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel bei 0,01 Torr erhielt man 381,0 mg (82,5%) rohes **12**, das laut NMR.-Spektrum ca. 10% einer Verunreinigung enthielt. Kristallisation aus Hexan ergab 242,0 mg (52,4%) 1,2-Di-(2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-yl)-äthan (**12**) mit einem Schmelzbereich von 94–131,5°. Aufgrund des NMR.-Spektrums (60 MHz) handelte es sich dabei um ein Gemisch von *meso*- und *rac*-**12** im Verhältnis 1:2 (bzw. 2:1). Neben dem arom. H im Bereich von 7,9–7,0 und dem *m* der CH₂-Gruppen treten zwischen 1,5 und 1,35 zwei einander sehr ähnliche Signalgruppen auf (Intensitätsverhältnis 1:2). Jede der beiden Signalgruppen besteht aus 2 *s* bei 1,48 und 1,47 bzw. 1,43 und 1,40, die ebenfalls ein Intensitätsverhältnis von 1:2 aufweisen. – Fraktionierte Kristallisation aus Hexan lieferte als schwerstlösliche Fraktion 42,8 mg analysereines **12** vom Smp. 128–133,5° (*Kofler*). – UV.: λ_{max} 240 (4,34). – IR.: 1627 (C=N), 1380 und 1365 (>C(CH₃)₂). – NMR. (100 MHz): 7,85–7,7 und 7,4–7,25 (2 *m*; 10 arom. H); 2,1–1,1 (*m*; 2 CH₂-Gruppen); 1,44 und 1,40 (2 *s*; Intensitätsverhältnis 1:2; 2 CH₃-

Gruppen an C(5) und C(5') und je 2 CH₃-Gruppen an C(2) und C(2'). – MS.: 404 (M⁺, 0,5), 389 (41), 348 (7), 244 (5,5), 217 (13), 200 (7,5), 188 (100), 173 (7), 145 (79), 104 (96), 77 (24).

C₂₆H₃₂N₂O₂ (404,56) Ber. C 77,19 H 7,97 N 6,92% Gef. C 77,42 H 8,16 N 7,24%

2.11. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-spirocyclopentan (**14**)¹⁵. – 2.11.1. 282,6 mg (1,95 mmol) **1a** und 526,7 mg (6,27 mmol) Cyclopentanon wurden in Benzol während 220 Min. bestrahlt. Ein DC. zeigte danach zwei Produkte mit Rf-Werten zwischen 0,3 und 0,4, welche mittels präp. DC. als Gemisch isoliert, jedoch nicht aufgetrennt werden konnten. Destillation bei 70–80°/0,01 Torr ergab 229,4 mg (51,4%) eines farblosen Öls, welches gemäss NMR.-Spektrum aus etwa 80–85% **14** und 15–20% 5-(3'-Butenyl)-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**15**) bestand. – NMR.: (60 MHz): 7,85–7,4 (*m*; je 2 arom. H von **14** und **15**); 7,4–7,0 (*m*; je 3 arom. H von **14** und **15**); 6,0–4,7 (*m*; 3 olefinische H sowie H an C(5) von **15**); 2,3–1,1 (*m*; 8 H des Cyclopentanringes von **14** und 2 CH₂-Gruppen des Butenylrestes an C(5) von **15**); 1,40 (*s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2) von **14**); die Signale der CH₃-Gruppen an C(2) von **15** sind im *m* von 2,3–1,1 nicht zu lokalisieren. Da die Produkte **14** und **15** nicht aufgetrennt wurden, fehlen weitere Angaben zur Charakterisierung.

2.11.2. 627,7 mg (7,47 mmol) Cyclopentanon wurden in 80 ml Benzol während 6 Std. bestrahlt. Nach Zufügen von 330,5 mg (2,28 mmol) **1a** in 10 ml Benzol wurde weitere 110 Min. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Kugelrohr. Man erhielt 440,6 mg (84,4%) eines farblosen Öls. Aufgrund des NMR.-Spektrums lag **15** vor, welches max. 10% **14** enthielt. – NMR. (60 MHz): 7,7–7,1 (*m*; 5 arom. H); 6,0–4,7 (*m*; 3 olefinische H und H an C(5)); das stark aufgespaltene *m* zwischen 6,0 und 5,4 ist im Spektrum des Produktes unter 2.11.1, welches nur 15–20% **15** enthielt, nicht sichtbar; 2,3–1,0 (*m*; 2 CH₂-Gruppen des Butenylrestes an C(5)); 1,50 und 1,43 (2 *s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2)).

2.12. Cyclohexanspiro-5'-(2',2'-dimethyl-4'-phenyl-3'-oxazolin) (**13**)¹⁶. 315,6 mg (2,18 mmol) **1a** und 2 ml (19,3 mmol) Cyclohexanon wurden in Benzol während 135 Min. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Cyclohexanons bei 30–40°/0,01 Torr ergab die Destillation bei 100–110°/0,01 Torr 454,6 mg (85,9%) **13** als farbloses Öl. – UV.: λ_{max} 237,5 (3,98). – IR.: 1625 (C=N), 1381 und 1366 (>C(CH₃)₂). – NMR.: (100 MHz): 7,9–7,75 (*m*; 2 arom. H); 7,35–7,2 (*m*; 3 arom. H); 2,1–1,1 (*m*; 10 H des Cyclohexanringes); 1,44 (*s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2)). – MS.: 243 (M⁺, 5), 228 (90), 214 (3,5), 200 (9), 187 (20), 172 (7), 159 (8), 145 (100), 112 (30), 104 (87), 98 (13), 91 (17), 77 (19).

C₁₆H₂₁NO (243,35) Ber. C 78,97 H 8,70 N 5,75% Gef. C 79,12 H 8,82 N 6,05%

2.13. 5-Δ⁸-Cyclopentenylmethyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**16**). – 2.13.1. 290,2 mg (2,0 mmol) **1a** und 661,7 mg (6,0 mmol) Norcampher wurden in Benzol während 265 Min. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden langsamlaufende Photoprodukte aus **1a** und zum grossen Teil auch der schneller laufende Norcampher durch Chromatographie an einer kurzen Säule (10 cm) abgetrennt. Fraktionierte Kugelrohrdestillation lieferte schliesslich bei 90–100°/0,1 Torr 279,6 mg (54,8%) **16** (Diastereoisomergemisch) als leicht gelbliches Öl. – UV.: λ_{max} 239,5 (4,10). – IR.: 1630 (C=N), 1379 und 1361 (>C(CH₃)₂). – ¹H-NMR. (100 MHz): 7,7–7,6 (*m*; 2 arom. H); 7,4–7,25 (*m*; 3 arom. H); 5,85–5,6 (*m*; bei starker Dehnung 14 symmetrisch angeordnete Linien im Abstand von jeweils 1,5–2 Hz; 2 olefinische H der Cyclopentenylgruppe des einen Diastereoisomeren); 5,60 (*s*; 2 olefinische H der Cyclopentenylgruppe des zweiten Diastereoisomeren); 5,3–5,1 (*m*; bei starker Dehnung zwei voneinander getrennte Signalgruppen mit verbreiteter *t*-Struktur; H an C(5) der beiden Diastereoisomeren); 3,1–1,0 (*m*; 5 H an C(2'), C(5') und C(6') und 2 H an C(1')); 1,47 und 1,41 (2 *s*; 2 CH₃-Gruppen an C(2)). ¹³C-NMR. (Benzol-d₆): 168,0 (C(4)); 135,8–127,1 (aromat. C, z. T. überdeckt durch Signale des Lösungsmittels); 108,8 (C(2)); 83,8 (C(5), «off resonance»-entkoppelt *d*); 43,4 und 43,0 (C(3') und C(4')), «off resonance»-entkoppelt *d*); 32,15, 30,9, 30,0, 29,4 und 28,8 (C(2''), C(5'') und C(6'') sowie 2 Methyl-C an C(2)); C(1'') erscheint bei ca. 37. – MS.: 255 (M⁺, 17), 240 (11), 226 (6), 175 (44), 160 (34), 145 (22), 104 (100), 91 (19), 85 (25,5), 77 (22), 67 (34).

C₁₇H₂₁NO (255,36) Ber. C 79,96 H 8,28 N 5,48% Gef. C 80,22 H 8,18 N 5,12%

¹⁵) Nach den Regeln der IUPAC ist auch der folgende Name zulässig: 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4.4]nona-3-en.

¹⁶) Nach den IUPAC-Regeln ist auch der folgende Name zulässig: 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-spiro[4.5]deca-3-en.

2.13.2. Norcampher wurde nach Angaben der Literatur [38] in D_2O/CF_3COOD 9 Tage auf 130° erhitzt. Das deuterierte Produkt enthielt in der α -Methylengruppe 92% D (MS.-Evidenz). Bestrahlung dieses dideuterierten Norcamphers in Gegenwart von **1a** unter den in 2.13.1 beschriebenen Bedingungen ergab nach der unter 2.13.1 beschriebenen Aufarbeitung in 50% Ausbeute d_2 -**16**. Das 100-MHz-NMR.-Spektrum von d_2 -**16** mit deuterierter Methylengruppe (C(1')) ist mit dem Spektrum der undeuterierten Verbindung **16** weitgehend identisch. Für H an C(5) erscheinen aber 2 s mit Feinstruktur (FS) bei 5,20 und 5,17. Eine Vereinfachung des Spektrums ist auch im Bereich des m von 3,1–1,0 (vgl. 2.13.1) festzustellen, wo das m nur noch von 3,1–1,7 reicht (5 H). – MS.: 257 (M^+ , 29), 242 (17), 228 (11), 175 (55), 160 (31), 145 (25), 104 (100), 91 (19,5), 87 (21), 77 (16), 67 (19).

2.13.3. 605 mg (5,5 mmol) Norcampher wurden in 70 ml Benzol während 5 Std. bestrahlt. Nach Zugabe von 310,5 mg (2,14 mmol) **1a** in 20 ml Benzol wurde während weiteren 2 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.13.1 beschrieben. Man erhielt 382,0 mg (70,0%) des Adduktes **16**¹⁷⁾.

2.13.4. 318,6 mg (2,2 mmol) **1a** und 490 mg (ca. 5 mmol; enthielt noch ca. 8% Diglyme) Δ^2 -Cyclopentenyl-acetaldehyd (**17**) (durch Reduktion von Δ^2 -Cyclopentenyl-essigsäurechlorid erhalten [19] [21]) wurden in Benzol während 170 Min. bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde an einer kurzen Säule chromatographiert. Nach der Destillation des Rohproduktes erhielt man 464,9 mg (83,0%) **16**. Das NMR.-Spektrum (60 MHz) war identisch mit dem Spektrum des Produktes, welches durch Photolyse von **1a** in Gegenwart von Norcampher erhalten worden war (vgl. 2.13.1).

2.14. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(3',3',4'-trimethyl- Δ^4 -cyclopentenylmethyl)-3-oxazolin (**18**). 270,6 mg (1,87 mmol) **1a** und 956,0 mg (6,28 mmol) Campher wurden in Benzol während 320 Min. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.13.1 beschrieben. Fraktionierte Kugelrohrdestillation lieferte schliesslich bei 100 – $110^\circ/0,003$ Torr 100,0 mg (18,0%) **18** als leicht gelbliches Öl. – IR.: 1630 (C=N), 1376 und 1360 ($>C(CH_3)_2$). – NMR.: (100 MHz, CCl_4): 7,8–7,55 (m ; 2 arom. H); 7,45–7,2 (m ; 3 arom. H); 5,3–5,0 (m ; 2 H an C(5) und C(5')); 2,65–1,3 (m ; je 2 H an C(1') und C(6') und H an C(2'')); 1,58 (schmales m ; CH_3 an C(4')); Einstrahlung bei 5,2 \rightarrow s mit FS); 1,48 und 1,42 (2 s; 2 CH_3 an C(2)); 0,97, 0,89, 0,69 und 0,66 (4 s; 2 CH_3 an C(3') der beiden Diastereoisomeren); (100 MHz, Aceton- d_6): 7,85–7,55 (m ; 2 arom. H); 7,45–7,25 (m ; 3 arom. H); 5,45–5,1 (m ; H an C(5') und H an C(5)); 2,6–1,1 (m ; 2 H an C(6'), 2 H an C(1') und 1 H an C(2'')); 1,57 (d mit FS, $J = 1$ Hz; CH_3 an C(4')); 1,48 und 1,42 (2 s; 2 CH_3 an C(2)); 0,97, 0,88, 0,70 und 0,67 (4 s; 2 CH_3 an C(3') in zwei Diastereoisomeren). – MS.: 297 (M^+ , 34), 282 (15), 188 (8), 176 (49), 160 (12), 145 (21), 104 (100), 93 (23), 91 (30), 77 (26).

$C_{20}H_{27}NO$ (297,44) Ber. C 80,76 H 9,15% Gef. C 80,84 H 9,33%

3. Ketoester als Dipolarophile. – 3.1. 5,5-Di(äthoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**24**). 150 mg (1,04 mmol) **1a** und 500 mg (2,88 mmol) Mesoxalsäure-diäthylester wurden in 130 ml Benzol während 3 Std. bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung des Rohproduktes durch präp. DC. (Laufmittel Benzol) wurde bei $80^\circ/0,001$ Torr destilliert. Man erhielt 103 mg (31,5%) **24** [9] als farbloses Öl. – UV.: (Methanol): λ_{max} 248 (4,07). – IR.: 1738 (C=O, Ester), 1625 (C=N), 1380 und 1365 ($>C(CH_3)_2$). – NMR.: (100 MHz): 8,0–7,8 (m ; 2 arom. H); 7,45–7,15 (m ; 3 arom. H); 4,16 (q , $J = 7$ Hz; 2 CH_2 der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)); 1,54 (s; 2 CH_3 -Gruppen an C(2)); 1,20 (t , $J = 7$ Hz; 2 CH_3 der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)).

$C_{17}H_{21}NO_5$ (319,35) Ber. C 63,93 H 6,62 N 4,38% Gef. C 63,79 H 6,79 N 4,44%

3.2. 5,5-Di(äthoxycarbonyl)-2,4-diphenyl-3-oxazolin (**25**). 200 mg (1,04 mmol) **1b** und 400 mg (2,30 mmol) Mesoxalsäure-diäthylester wurden in 70 ml Benzol während 30 Min. bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3.1 beschrieben. Destillation bei $150^\circ/0,003$ Torr lieferte 225 mg (59%) **25** [9] als farbloses Öl. – UV.: (Methanol): 251 (4,16). – IR.: 1740 (C=O, Ester), 1625 (C=N). – NMR.: (60 MHz): 8,1–7,85 (m ; 2 arom. H); 7,6–7,15 (m ; 8 arom. H); 6,87 (s; H an C(2)); 4,20 und 4,12 (2 q , $J = 7$ Hz; 2 CH_2 der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)); 1,19 und 1,09 (2 t , $J = 7$ Hz; 2 CH_3 der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)).

$C_{21}H_{21}NO_5$ (367,40) Ber. C 68,65 H 5,76 N 3,81% Gef. C 68,35 H 5,78 N 3,53%

¹⁷⁾ Bei der Chromatographie wurde in einer Ausbeute von 60,0 mg ein etwas langsamer laufendes Nebenprodukt (Sdp. 90 – $100^\circ/12$ Torr) isoliert, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde.

3.3. *5,5-Di(äthoxycarbonyl)-2-methyl-4-phenyl-3-oxazolin (26)*. 300 mg (1,91 mmol) 1-Azido-1-phenyl-propen und 600 mg (3,45 mmol) Mesoxalsäure-diäthylester wurden in 70 ml Benzol während 1 Std. bestrahlt und wie unter 3.1 beschrieben aufgearbeitet. Destillation bei 70°/0,001 Torr ergab 184 mg (31,5%) **26** [9] als gelbliches Öl. – UV.: (Methanol): λ_{\max} 249 (4,01). – IR.: 1738 (C=O, Ester), 1625 (C=N). – NMR.: (60 MHz): 8,05–7,85 (*m*; 2 arom. H); 7,5–7,2 (*m*; 3 arom. H); 6,08 (*q*, *J* = 6 Hz; H an C(2)); 4,20 (*q* mit FS, *J* = 7 Hz; 2 CH₂ der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)); 1,54 (*d*, *J* = 6 Hz; CH₃ an C(2)); 1,20 (*t*, *J* = 7 Hz; 2 CH₃ der Äthoxycarbonylgruppen an C(5)).

C₁₆H₁₉NO₅ (305,35) Ber. C 62,94 H 6,27 N 4,58% Gef. C 62,67 H 6,44 N 4,37%

3.4. *5-Äthoxycarbonyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (27)*. 298,2 mg (2,06 mmol) **1a** und 779 mg (6,7 mmol) Brenztraubensäure-äthylester wurden in Benzol während 145 Min. bestrahlt. Von den beiden gebildeten Produkten wurde die im DC. rascher wandernde Substanz (Rf = 0,41) mittels Säulenchromatographie rein gewonnen. Nach Destillation bei 70–75°/0,008 Torr erhielt man 112,6 mg (20,9%) **27** als leicht gelbliches Öl. – IR.: 1734 (C=O, Ester), 1635 (C=N), 1374 und 1361 (>C(CH₃)₂). – NMR.: (60 MHz): 7,8–7,55 (*m*; 2 arom. H); 7,4–7,15 (*m*; 3 arom. H); 4,11 (*q*, *J* = 7 Hz; CH₂ der Äthoxycarbonylgruppe an C(5)); 1,62 (*s*; CH₃ an C(5)); 1,53 und 1,49 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)); 1,17 (*t*, *J* = 7 Hz; CH₃ der Äthoxycarbonylgruppe an C(5)). – MS.: 261 (*M*⁺, 3,5), 246 (3), 202 (2,5), 188 (100), 174 (3), 145 (9), 104 (27), 77 (8).

C₁₅H₁₉NO₃ (261,32) Ber. C 68,94 H 7,32% Gef. C 69,15 H 7,36%

Das Nebenprodukt **29** mit Rf = 0,25 (dem NMR.-Spektrum des Gemisches konnten für **29** die folgenden Signale entnommen werden: *m* um 7,2, *m* um 4,2, *s* bei 2,45, 2 *s* bei 1,50 und 1,46, und *m* um 1,4) wurde bei der säulenchromatographischen Trennung weitgehend zersetzt. Nach erneuter Reinigung durch präp. DC. und Destillation bei 70–90°/0,01 Torr isolierte man 28,6 mg (5,7%) *5-Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (30)*. – IR.: 3370 (OH), 1695 (C=O). – NMR.: (60 MHz): 7,8 (sehr breites *s*; OH); 7,12 (*s*; 5 arom. H); 2,38 (*s*; CH₃ der Acetylgruppe); 1,76 und 1,72 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)).

3.5. *5-Methoxycarbonyl-2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (28)*. 310,1 mg (2,14 mmol) **1a** und 826,8 mg (5,04 mmol) Phenylglyoxylsäure-methylester wurden in Benzol während 115 Min. bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Hauptprodukt mit Rf = 0,30¹⁸⁾ durch zweimalige präp. DC. gereinigt. Destillation bei 110–120°/0,02 Torr ergab 117,8 mg (17,8%) **28** als gelbliches, zähes Öl. – IR.: 1737 (C=O, Ester), 1637 (C=N), 1380 und 1363 (>C(CH₃)₂). – NMR.: (60 MHz): 7,75–7,55 (*m*; 2 arom. H); 7,3–7,05 (*m*, überlagert von einem *s* bei 7,19; 8 arom. H); 3,69 (*s*; CH₃ der Methoxycarbonylgruppe an C(5)); 1,56 und 1,44 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)). – MS.: 294 (*M*⁺ – 15, 1,5), 250 (52), 206 (55), 165 (8), 145 (21,5), 119 (6), 105 (39), 104 (45), 77 (36), 73 (100).

C₁₉H₁₉NO₃ (309,37) Ber. C 73,77 H 6,19% Gef. C 74,01 H 6,37%

3.6. *5-Äthoxycarbonylmethyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (31)*. 296,7 mg (2,04 mmol) **1a** und 759 mg (5,83 mmol) Acetessigsäure-äthylester wurden in Benzol während 130 Min. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei 115–125°/0,02 Torr destilliert. Man erhielt 382,4 mg (ca. 68%) eines gelben Öls. Durch präp. DC. und erneute Destillation bei 95–105°/0,01 Torr wurden 182,7 mg (ca. 32%) des Hauptproduktes, das sich als *3:1-Gemisch aus 31 und Benzyliden-acetessigsäureäthylester (33a)* erwies, erhalten. Bei Versuchen, **33a** mit präp. DC. oder Säulenchromatographie weiter zu reinigen, entstand ein neues Produkt **33b** mit Rf = 0,19, das sich als Stereoisomeres von **33a** erwies (vgl. unten). – NMR. (60 MHz): Die Daten für **31** wurden dem Spektrum eines 3:1-Gemisches von **31** und **33a** entnommen. 7,8–7,5 (*m*; 2 arom. H); 7,45–7,1 (*m*; 3 arom. H); 3,92 (*q*, *J* = 7 Hz; CH₂ der Äthoxycarbonylgruppe); 2,70 (*s*; CH₂-Gruppe an C(5)); 1,60 (*s*; CH₃ an C(5)); 1,43 und 1,40 (2 *s*; 2 CH₃ an C(2)); 1,11 (*t*, *J* = 7 Hz; CH₃ der Äthoxycarbonylgruppe). – MS. des *3:1-Gemisches von 31 und 33a*: 275 (*M*⁺ von **31**, 0,3), 260 (*M*⁺ – 15 von **31**, 100), 218 (*M*⁺ von **33a**, 20), 203 (6,5), 188 (42), 173 (14), 172 (19), 145 (60), 131 (33), 104 (62), 77 (24), 43 (62).

3.6.7. 287,1 mg des 3:1-Gemisches von **31** und **33a** wurden in 4 ml Äthanol/Wasser 1:1 gelöst und nach Zugabe von 250 mg KOH während 15 Min. auf 60° erhitzt. Nach dem Abkühlen, Extrak-

¹⁸⁾ Es waren mehrere Produkte gebildet worden, die sich zum Teil bei der chromatographischen Aufarbeitung zersetzten.

tion mit Äther, Ansäuern mit verd. Salzsäure, neuerlicher Extraktion mit Äther und Destillation bei 125–130°/0,003 Torr erhielt man 168,2 mg 5-Carboxymethyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**32**) als sehr zähes, gelbliches Öl. Kristallisation aus Hexan/Äther; Smp. 111–113° (*Kofler*). – UV.: λ_{\max} 240 (4,04). – IR.: (CH₂Cl₂): 3500–2500 (sehr breit, assoz. OH), 1750 (C=O, monomeres **32**), 1710 (C=O, dimeres **32**), 1624 (C=N), 1375 und 1361 (>C(CH₃)₂). – NMR.: (60 MHz): 11,3 (s; COOH); 7,8–7,5 (*m*; 2 aromat. H); 7,45–7,0 (*m*; 3 aromat. H); 2,75 (s; CH₂ an C(5)); 1,55 (s; CH₃ an C(5)); 1,43 (s; 2 CH₃ an C(2)).

C₁₄H₁₇NO₃ (247,29) Ber. C 67,99 H 6,92 N 5,66% Gef. C 68,05 H 6,65 N 5,74%

3.6.2. Die beiden stereoisomeren *Benzyliden-acetessigsäureäthylester* (**33a** und **33b**) (Rf = 0,11 bzw. 0,19) wurden durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetessigsäure-äthylester hergestellt und durch präp. DC. aufgetrennt [28].

33b: – NMR.: (60 MHz): 7,45 (s; H der –CH=C-Gruppierung); 7,27 (s; 5 aromat. H); 4,19 (*q*, *J* = 7 Hz; CH₂ der Äthoxycarbonylgruppe); 2,25 (s; CH₃ der Acetylgruppe); 1,27 (*t*, *J* = 7 Hz; CH₃ der Äthoxycarbonylgruppe). – MS.: 218 (*M*⁺, 57), 217 (39), 203 (18), 189 (9), 173 (16), 131 (48), 103 (33), 102 (37), 77 (28), 43 (100).

33a: – NMR.: (60 MHz): 7,38 (s; H der –CH=C-Gruppierung); 7,28 (s; 5 aromat. H); 4,18 (*q*, *J* = 7 Hz; CH₂ der Äthoxycarbonylgruppe); 2,27 (s; CH₃ der Acetylgruppe); 1,19 (*t*, *J* = 7 Hz; CH₃ der Äthoxycarbonylgruppe).

4. Photoisomerisierung von 3-Phenyl-4,5,6,6a-tetrahydro-3aH-cyclopenta[d]isoxazol (37**)**. – Das bicyclische Isoxazol **37** wurde nach *Barbulescu & Gruenanger* [31] synthetisiert. ¹H-NMR. (60 MHz): 7,6–7,35 (*m*; 2 aromat. H); 7,35–7,1 (*m*; 3 aromat. H); 5,2–4,85 und 4,1–3,65 (2 *m*; H an C(6a) bzw. an C(3a)); 2,2–1,3 (*m*; 6 H an C(4), C(5) und C(6)). ¹³C-NMR. (CDCl₃): 158,5 (C(3)); 129,7–127,0 (aromat. C); 87,75 (C(6a)); 52,05 (C(3a)); 35,9, 31,6 und 23,5 (C(4), C(5) und C(6)).

840,0 mg (4,49 mmol) **37** wurden in 100 ml Benzol unter den üblichen Bestrahlungsbedingungen, jedoch hinter Quarz¹⁹⁾, während 140 Min. bestrahlt. Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie über eine kurze Säule (10 cm) lieferte 557 mg (66%) nicht umgesetztes Isoxazol **37** und 208,2 mg eines Rohproduktes, das sich gemäss Gas-Chromatographie (XE-60 Glaskapillarkolonne [39], 150°) aus zwei Produkten im Verhältnis von 1:15 zusammensetzte. Dieses Rohprodukt wurde in 10 ml Äthanol gelöst, mit 15 Tropfen konz. Salzsäure versetzt, 15 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das Nebenprodukt wurde auf diese Weise zerstört (GC-Evidenz). Destillation bei 50–60°/0,006 Torr und Kristallisation aus Hexan bei –15° lieferte 108,1 mg (12,9%) 2-Phenyl-4,5,6,6a-tetrahydro-3aH-cyclopenta[d]isoxazol (**38**) vom Smp. 48–51° (*Kofler*) (Lit.: 47–49° [32], 50–51° [33]). Smp. des *Pikrates* (Äthanol): 166–167° (Lit.: 166–167° [32]). – UV.: λ_{\max} 242 (4,02). – IR.: (CH₂Cl₂): 1652 (C=N). – ¹H-NMR. (100 MHz): 7,95–7,8 (*m*; 2 aromat. H); 7,4–7,2 (*m*; 3 aromat. H); 5,05–4,85 und 4,7–4,5 (2 *m*; H an C(3a) und C(6a); es wurde keine Zuordnung getroffen); 2,1–1,4 (*m*; 6 H an C(4), C(5) und C(6)). ¹³C-NMR. (CDCl₃): 163,9 (C(2)); 133,0–127,9 (aromat. C); 84,6 und 71,9 (C(3a) und C(6a)); «off-resonance» Entkopplung: beide Signale als *d*, eine Zuordnung wurde nicht getroffen); 34,8, 34,0 und 20,0 (C(4), C(5) und C(6)); «off-resonance» Entkopplung: alle Signale als *t*. – MS.: 187 (*M*⁺, 85), 158 (100), 144 (6), 130 (48), 117 (18), 104 (50), 90 (12), 77 (59).

5. Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b**) in Gegenwart von Trifluoracetamid**. – 326,2 mg (1,69 mmol) **1b** und 751 mg (6,65 mmol) Trifluoracetamid wurden in Benzol während 2 Std. bestrahlt. Dabei bildete sich ein Hauptprodukt, welches nach Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaliger Behandlung des öligen Rückstandes mit je 15 ml Hexan bei 50° nach dem Abkühlen auf –15° auskristallisierte. Umkristallisation aus Hexan lieferte 149,1 mg (28,9%) *N*-(α -Benzylidenamino-benzyl)-trifluoracetamid (**34**) vom Smp. 138–139°. – IR.: 3500, 3400 (Amid-NH), 1728 (C=O), 1644 (C=N). – NMR.: (CDCl₃, 60 MHz): 8,41 (s; H der Benzylidengruppe);

¹⁹⁾ Das UV.-Spektrum (Äthanol) von **37** weist ein Absorptionsmaximum bei 264 nm mit einer Endabsorption bis ca. 295 nm auf.

7,9–7,6 (*m*; 2 arom. H); 7,6–7,0 (*m*; 8 arom. H und NH); 6,23 (*d, J* = 8 Hz; nach D₂O-Zugabe *s*; Benzyl-H). – MS.: 306 (*M*⁺, 9), 202 (100), 194 (5), 132 (11,5), 104 (17), 79 (10,5), 77 (14), 69 (10).

C₁₆H₁₃F₃N₂O (306,28) Ber. C 62,75 H 4,28 N 9,14% Gef. C 63,04 H 4,58 N 8,80%

6. Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) in Gegenwart von Malonodinitril. – 321,6 mg (1,67 mmol) **1b** und 455,7 mg (6,9 mmol) Malonodinitril wurden in Benzol während 100 Min. bestrahlt. Das DC. wies nur ein Produkt (*R_f* = 0,25) auf. Beim Versuch, den nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierenden Festkörper aus Benzol/Hexan umzukristallisieren, wurde das Primärprodukt verändert. Aus der heissen Benzollösung kristallisierten 150,1 mg eines Produktes, das nicht identifiziert wurde (Smp. 234–238°). Säulenchromatographie der Mutterlauge und Umkristallisation aus Hexan lieferten 273,6 mg (53,3%) *Benzylidenmalonodinitril* (**35**) vom Smp. 85–86° (Lit.: 87° [40]). – NMR. (60 MHz): 8,0–7,4 (*m*; 5 arom. H); 7,72 (*s*; H der Benzylidengruppe).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.*, **57**, 1382 (1974).
- [2] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Pure appl. Chemistry* **33**, 269 (1973).
- [3] 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).
- [4] H. Schmid, *Chimia* **27**, 172 (1973).
- [5] W. Steber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 1679 (1973).
- [6] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2611 (1973).
- [7] A. Padwa, D. Dean & J. Smolanoff, *Tetrahedron Letters* **1972**, 4087; A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. org. Chemistry* **38**, 1333 (1973).
- [8] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 1945, 1954 (1973).
- [9] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 919 (1972).
- [10] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2869 (1968).
- [11] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4456 (1967).
- [12] P. Yates, *Pure appl. Chemistry* **16**, 93 (1968).
- [13] a) A. Schönberg, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1968, p. 25; b) D. C. Neckers, *Mechanistic Organic Photochemistry*, Reinhold Publ., New York 1967, p. 58; c) J. C. Dalton, D. M. Pond, D. S. Weiss, F. D. Lewis & N. J. Turro, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2564 (1970).
- [14] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2601, 2604 (1959); vgl. auch [13b] p. 60.
- [15] P. J. Wagner & R. W. Spoerke, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4437 (1969).
- [16] H. C. Brown & K. Ichikawa, *Tetrahedron* **1**, 221 (1957).
- [17] G. Quinkert, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965); vgl. auch [3a] p. 225.
- [18] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, *Chimia* **26**, 424 (1972).
- [19] J. Meinwald & R. A. Chapman, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3218 (1968); J. E. Baldwin & J. E. Gano, *J. org. Chemistry* **32**, 3506 (1967); **34**, 612 (1969).
- [20] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* **55**, 916 (1972).
- [21] H. C. Brown & B. C. Subba Rao, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5377 (1958).
- [22] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5541 (1959).
- [23] M. Nakazaki & K. Naemura, *Bull. chem. Soc. Japan* **37**, 532 (1967); W. C. Agosta & D. K. Herron, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7025 (1968).
- [24] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. J. Sturm, *Chem. Ber.* **105**, 1307 (1972).
- [25] K. Bast, M. Christl, R. Huisgen & W. Mack, *Chem. Ber.* **105**, 2825 (1972).
- [26] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl, *Chem. Ber.* **105**, 1279 (1972).
- [27] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [28] E. Knoevenagel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 172 (1896); **31**, 730 (1898).
- [29] H. Giezendanner, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2588 (1973).

- [30] *A. Padwa & J. Smolanoff*, Chem. Commun. 1973, 342; *P. Gilgen*, unveröffentlichte Versuche.
 [31] *N. Barbulescu & P. Gruenanger*, Gazz. chim. ital. 92, 138 (1962).
 [32] *P. E. Fanta, R. J. Smat & J. R. Krikau*, J. heterocycl. Chemistry 5, 419 (1968).
 [33] *G. C. McCasland & E. C. Horswill*, J. Amer. chem. Soc. 73, 3744 (1951).
 [34] *T. Matsuura & Y. Ito*, Tetrahedron Letters 1973, 2283.
 [35] *T. Mukai & H. Sukawa*, Tetrahedron Letters 1973, 1835.
 [36] *P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. 45, 1992 (1962).
 [37] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, J. Amer. chem. Soc. 89, 2077 (1967).
 [38] *D. S. Weinberg & C. Djerassi*, J. org. Chemistry 31, 115 (1966).
 [39] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [40] *R. Heuck*, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2253 (1895).

237. The Gas-Solid Interface

Heats of Adsorption of Simple Molecules on Microporous Carbons and on Graphitized Carbon Blacks, at Low Surface Coverage

by **Fritz Stoeckli**

Institut de Chimie de l'Université, 2000 Neuchâtel, Suisse

(20. VI. 74)

Summary. The heats of adsorption of nitrogen, argon, xenon, pentane, cyclohexane and benzene on a typical microporous carbon have been measured by gas-solid chromatography. An overall comparison of the limiting heats of adsorption on active carbons and on graphitized carbon blacks shows a ratio of 1.6 between them. This is also the value of the ratio of the minima of the adsorption potentials. This result is discussed in terms of simple models for the shape of the micropores. Slot-like pores give a better agreement.

1. Introduction. – Physical adsorption of gases on graphitized carbons has received considerable attention, and good correlations have been found between the limiting heats of adsorption and adsorption potentials [1–4]. In the case of microporous (or active) carbons, the heats of adsorption at low coverage of the surface can be obtained from static isotherms or from gas-solid chromatography (GSC.) measurements [5–10]. The latter method presents several advantages, but it is limited to simple molecules, in view of the relatively high temperatures needed (about 550 K for benzene). Enough results are now available, to justify a comparison between the two types of carbon.

2. Experimental Part. – The GSC. experiments were carried out in two chromatographs, of the *Philips* PV 4000 and the *Hewlett-Packard* 7620 A types, with short columns (diameter 0.6 cm and length 5 cm) packed with the adsorbent (20–30 mesh). A typical microporous carbon of the '*Pittsburgh*' type was used, with helium as a carrier gas (flow rates of 5–15 ml/min) and hydrogen as a reference. Static measurements with nitrogen at 78 K gave the structural constant $B = 1.07 \cdot 10^8$ and a micropore volume $W_0 = 0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the *Dubinin* equation [10]. Before runs, the samples were prepared by heating to 300° in a stream of hydrogen or helium, for a minimum of 24 h.

The limiting heats of adsorption q_{0A}^{st} were derived from plots of $\ln V_R/T_C$ against $1/T_C$, where T_C is the temperature of the column and V_R the retention volume defined [7] as

$$V_R = f \cdot t_R' \cdot j \cdot T_C/T_0; \quad 5(1)$$