

85. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit Benzoyl-, Äthoxycarbonyl- und Vinylphosphonaten

34. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

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

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

(21. II. 74)

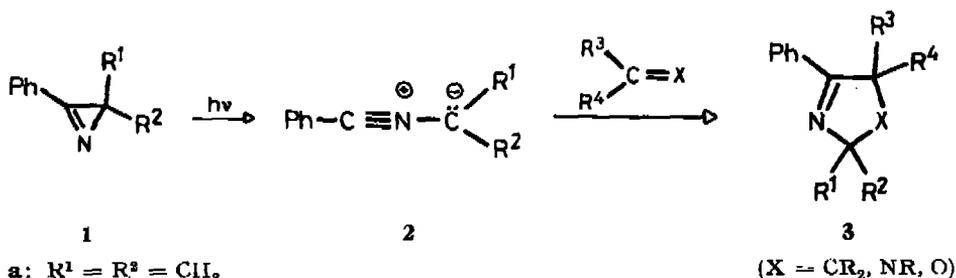
Summary. The irradiation of the 3-phenyl-2*H*-azirines **1a–c** in the presence of diethyl benzoylphosphonate (**8**) in cyclohexane solution, using a mercury high pressure lamp (pyrex filter), yields the diethyl (4,5-diphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonates **9a–c** (Scheme 3). In the case of **1b** a mixture of two diastereomeric 3-oxazolines, resulting from a regio-specific but non-stereospecific cycloaddition of the benzonitrile-benzylide dipole **2b** to the carbonyl group of the phosphonate **8**, was isolated.

Benzonitrile-isopropylide (**2a**), generated from 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1a**), undergoes a cycloaddition reaction to the ester-carbonyl group of diethyl ethoxycarbonylphosphonate (**15**) with the same regio-specificity to give the 3-oxazoline derivative **16** (Scheme 5).

The azirines **1a–c**, on irradiation in benzene in the presence of diethyl vinylphosphonate (**17**) give non-regio-specifically the Δ^1 -pyrrolines **13a–c** and **14a–c** (Scheme 6).

Photochemisch aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen des Typs **1** erzeugte Benzonitril-methylid-Dipole **2** reagieren mit «aktivierten» C, C- und C, X- (X = N, O, S) -Doppel- oder -Dreifachbindungen im allgemeinen regio-spezifisch zu fünfgliedrigen Heterocyclen des Typs **3** (Schema 1) ([2–5] und dort zitierte Literatur). In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob Dipole des Typs **2** auch mit P, O-Doppelbindungen 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen.

Scheme 1



- a:** $R^1 = R^2 = C_2H_5$
b: $R^1 = H, R^2 = Ph$
c: $R^1 = H, R^2 = CH_3$

(X = CR_2 , NR, O)

Nach 2–3stdg. Bestrahlung einer $1,75 \times 10^{-2} M$ benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von ca. 2 Mol-Äquiv. Diäthyl-[benzyl-] oder Dimethyl-[methylphosphonat] (**4** bzw. **5**) konnten keine Phosphonat-Addukte nachgewiesen werden.

¹⁾ 33. Mitt. siehe [1]. Infolge von Zurückstellung der Veröffentlichung der 33. und 34. Mitt. sind inzwischen einige weitere Mitteilungen dieser Reihe erschienen, siehe [1 bis].

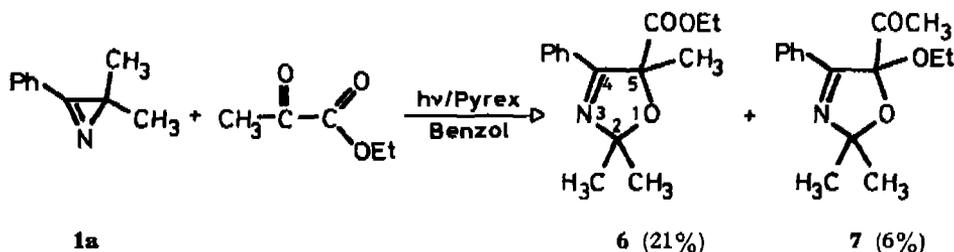
²⁾ Teil der geplanten Dissertation N. Gakis, Universität Zürich.

Die Ausgangsmaterialien wurden zu etwa 80 bzw. 95% (Azirin bzw. Phosphonat) zurückisoliert. Dünnschichtchromatographisch wurde in geringer Menge das bekannte Azirin-Dimere 2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en [2] [3] [6] [7] nachgewiesen. Die dipolarophilen Eigenschaften der P, O-Doppelbindung in den Phosphonaten **4** und **5** genügen offenbar nicht für eine Reaktion mit Dipolen des Typs **2**.



Wir untersuchten nun, ob sich die P, O-Doppelbindung durch eine α -Carbonylgruppe «aktivieren» lässt, wie es z. B. im Brenztraubensäure-äthylester beobachtet wurde [1] (vgl. dazu auch [8]): Während z. B. mit Essigester Benzonitril-isopropylid (**2a**) keine Cycloaddition einging, isolierte man bei der Photolyse von **1a** in Gegenwart von Brenztraubensäure-äthylester neben dem Addukt an die Kctogruppe, nämlich 5-Äthoxycarbonyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**6**), auch das Ester-Additionsprodukt 5-Acetyl-5-äthoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**7**)³⁾ (Schema 2).

Schema 2



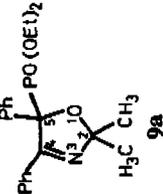
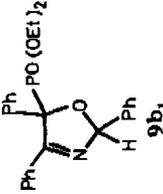
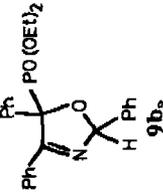
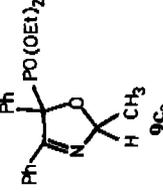
Diäthyl-benzoylphosphonat (**8**) [9] zersetzte sich unter den Bestrahlungsbedingungen sehr rasch zu Benzoesäure und weiteren, nicht identifizierten Produkten.

Da die UV.-Absorption (Äthanol) der Azirine **1** ($\lambda_{\text{max}} \approx 245$ nm, $\log \epsilon \approx 4,2$ und Schulter bei ca. 285 nm, $\log \epsilon \approx 3,1$) und des Benzoylphosphonats **8** ($\lambda_{\text{max}} = 256$ nm, $\log \epsilon = 4,12$; Schulter bei 285 nm, $\log \epsilon \approx 3,2$) sehr ähnlich sind, konnte auch mit Hilfe von Filtern keine selektive Einstrahlung in den Azirinchromophor erreicht werden. Wurde dagegen während der Bestrahlung des Azirins **1a** in Cyclohexan ($c = 2,62 \times 10^{-2}$ M) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex tropfenweise Benzoylphosphonat **8** zugegeben (vgl. exper. Teil), so isolierte man Diäthyl-[(2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (**9a**) in 42% Ausbeute⁴⁾ (Schema 3). UV.-, IR.-, ¹H-NMR.- und Massenspektren (Tab. 1 und exper. Teil) stehen mit der vorgeschlagenen Struktur **9a** in Einklang (vgl. [1] [4]).

³⁾ **7** zersetzte sich bei der chromatographischen Reinigung zu 5-Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin.

⁴⁾ Ausbeuteangaben bezogen auf eingesetztes Azirin und isoliertes Produkt.

Tabelle 1. Spektrale Daten der hergestellten Diäthyl-[(4-phenyl-3-oxazolizin-5-yl)-phosphonate]

| Verbindung | UV. (EtOH) λ_{max} in nm (log ϵ) | IR. (Film) (cm^{-1}) | 1H -NMR. (100 MHz) ^{a)} | | ^{13}C -NMR. ^{b)} | | | | |
|--|--|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---|---|---------------|-----------------|-------|
| | | | aromat. H | H bzw. CH ₃ an C(2) | CH ₂ der Äthoxy- gruppen | CH ₃ der Äthoxy- gruppen | C(2) | C(4) | C(5) |
|  9a | 244 (4,01) | 1622 (C=N) 1240 (P=O) 1250 (P=O) 1030 1060 (P-O) 965 | 8,0-7,85 <i>m</i> | 1,69 <i>s</i> | 4,3-3,75 <i>m</i> | 110,58 | 1,26 und | 164,49 | 97,70 |
| | | | (2 H) | (CH ₃) | (2 CH ₃) | 1,17 2 <i>t</i> | 110,41 | 1,17 2 <i>t</i> | 91,00 |
|  9b1 | 247 (4,12) | 1620 (C=N) ^{c)} 1251 (P=O) 1027 (P=O) 972 | 8,05-7,85 <i>m</i> | 6,89 <i>d</i> | 4,35-3,85 <i>m</i> | 105,94 | 1,30 und | 167,93 | 98,05 |
| | | | (2 H) | $J_{a,P} = 13,0$ | (2 CH ₃) | 1,23 2 <i>t</i> | 105,74 | 1,23 2 <i>t</i> | 91,55 |
|  9b2 | 248 (4,13) | 1620 (C=N) ^{c)} 1252 (P=O) 1025 (P=O) 975 | 8,2-8,0 <i>m</i> | 6,80 <i>d</i> | 4,15-3,7 <i>m</i> | 105,80 | 1,16 und 1,02 | 167,93 | 97,52 |
| | | | (2 H) | $J_{a,P} = 13,0$ | (2 CH ₃) | 2 <i>t</i> | 105,57 | 2 <i>t</i> | 90,77 |
|  9c2 | 245 (4,04) | 1620 (C=N) 1252 (P=O) 1060 1025 (P=O) 969 | 8,05-7,8 <i>m</i> | 6,05 | 4,3-3,75 <i>m</i> | 110,58 | 1,20 und 1,15 | 164,49 | 97,70 |
| | | | (2 H) | $d \times q$ -artiges <i>m</i> | (2 CH ₃) | 2 <i>t</i> | 110,41 | 2 <i>t</i> | 91,00 |

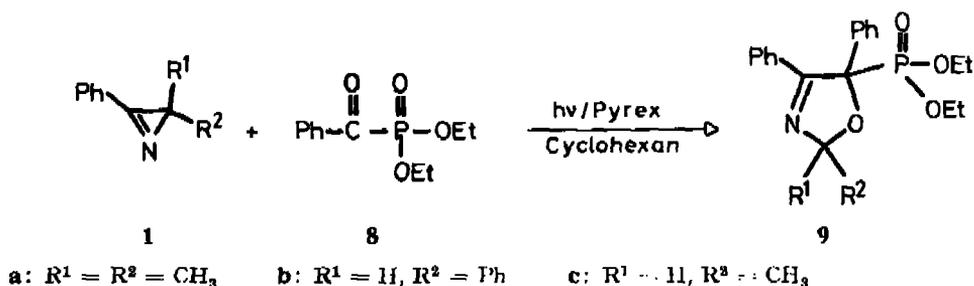
^{a)} NMR.-Spektren in CCl₄; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm, bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Kopplungskonstanten in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multipllett.

^{b)} ^{13}C -NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen aller Absorptionslinien in ppm, bezogen auf internes TMS = 0.

^{c)} IR.-Spektren in CCl₄.

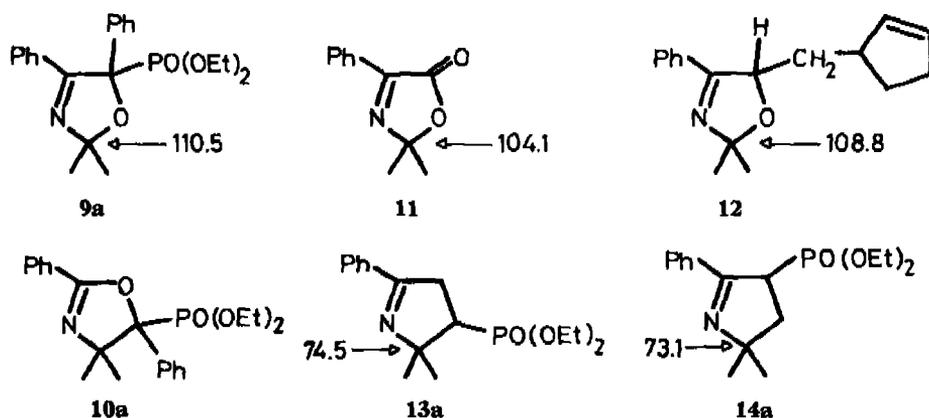
^{d)} Dieses Signal konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht lokalisiert werden.

Schema 3



Aufgrund dieser Daten ist jedoch die zu **9a** isomere Struktur **10a** (Schema 4), die aus einer inversen Addition des Nitrilids **2a** an die Carbonylgruppe des Benzoylphosphonats **8** resultieren könnte, nicht auszuschliessen. Zum Strukturbeweis für **9** kann das ^{13}C -NMR.-Spektrum⁵⁾ herangezogen werden (Tab. 1 und Schema 4):

Schema 4



Die chemische Verschiebung von C(2) in **9a** (110,5 ppm; Schema 4) steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für die 3-Oxazoline **11** und **12** [1] [7] gefunden wurden. Dagegen würde man das Signal für C(4) des Isomeren **10a** bei deutlich höherem Feld erwarten. Als Vergleichswert kann die Absorption von C(5) der Δ^1 -Pyrroline **13a** bzw. **14a** (vgl. später) bei 74,5 bzw. 73,1 ppm dienen. Die Zuordnung der Signale für C(2) und C(5) im rausch-entkoppelten ^{13}C -Spektrum erfolgte aufgrund der ^{13}C , P-Kopplungskonstanten; für C(2) beträgt $J_{\text{C,P}} = 4,3 \text{ Hz}$ ⁶⁾, während für C(5), an welches das Phosphoratom direkt gebunden ist, $J_{\text{C,P}} = 168,8 \text{ Hz}$ bestimmt wurde (vgl. [10a]). C(4) absorbiert als s bei 164,49 ppm, während die nichtäquivalenten Methylgruppen an C(2) durch die «long-range»-Kopplung mit dem Phosphoratom als d bei 28,95 bzw. 27,54 ppm erscheinen.

⁵⁾ ^{13}C -NMR.-Spektren in Deuteriochloroform bei 25,2 MHz; Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS; in den Protonen-entkoppelten Spektren sind noch die P, ^{13}C -Kopplungen zu beobachten.

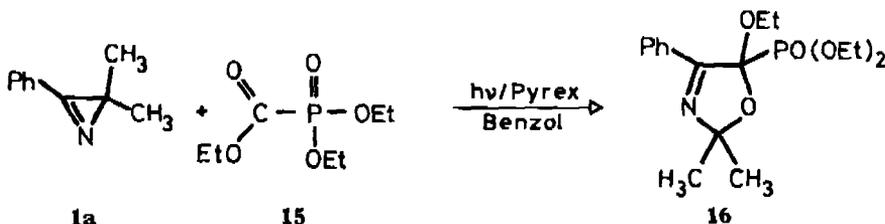
⁶⁾ Es wurde nicht untersucht, ob es sich um eine Kopplung über vier (PCCNC) oder drei (PCOC) Bindungen handelt.

Die Bestrahlung des Azirins **1b** unter den oben erwähnten Bedingungen führte zu einem *cis,trans*-Gemisch von Diäthyl-[(2,4,5-triphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (**9b₁**, **9b₂**). Nach mehrmaliger präparativer Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) erhielt man die beiden Stereoisomeren in 9,9 bzw. 21% Ausbeute. Aus den NMR.-Daten (Tab. 1) – H an C(2) absorbiert bei 6,89 bzw. 6,80 ppm (vgl. [4]) und C(2) bei 105,84 bzw. 105,69 ppm – folgt, dass es sich bei beiden Isomeren um 3-Oxazoline, und damit um *cis,trans*-Isomere handelt. Das Proton an C(2) tritt in beiden Isomeren als *d* mit einer Kopplungskonstanten von 13,0 Hz auf. Diese Aufspaltung schreiben wir der Kopplung $^5J_{H-2,P}$ zu⁷⁾. Den Beweis lieferte ein Entkopplungsexperiment⁸⁾: Einstrahlung in die Phosphorresonanz von **9b₂** (Frequenzbereich 24288–24299) führte zur Umwandlung des *d* für H an C(2) bei 6,80 ppm zu einem *s* bei 6,81 ppm. Eine Zuordnung der Konfiguration der beiden *cis,trans*-Isomeren konnte aufgrund der spektralen Daten nicht getroffen werden.

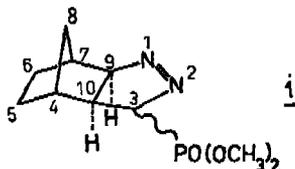
Bei der Photolyse von 1-Azido-1-phenyl-propen, dem Vorläufer des Azirins **1c** [11], in Gegenwart des Benzoylphosphonats **8** entstand in 47,7% Ausbeute ein Diäthyl-[(2-methyl-3,4-diphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (**9c**)⁹⁾ (Tab. 1).

Wie voranstehend gezeigt wurde, addieren sich Benzonitril-methylide des Typs **2** regiospezifisch an die Carbonylgruppe des Benzoylphosphonats **8** unter Ausbildung von 3-Oxazolinen, d.h. in analoger Weise wie es für Aldehyde [4] und Ketone [1] gezeigt wurde. Ebenfalls mit derselben Regiospezifität addierte sich photochemisch erzeugtes Benzonitril-isopropylid (**2a**) an die Ester-carbonylgruppe von Diäthyl-äthoxycarbonylphosphonat (**15**) [12] (Schema 5). Die Ausbeute an Diäthyl-[(5-äthoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (**16**) betrug 96%. Die Struktur wurde spektroskopisch bestimmt (vgl. exp. Teil).

Schema 5



7) Weitreichende P, H-Kopplungen ($^6J_{P,H-8}$) in den tricyclischen Δ^1 -Pyrazolin-3-yl-phosphonaten des Typs **1** wurden zu 3,6–6,2 Hz bestimmt, wobei das Isomere mit zur Methylenbrücke (C(8)) *cis*-ständiger Phosphonatgruppe die grössere Kopplung aufweist [10b].



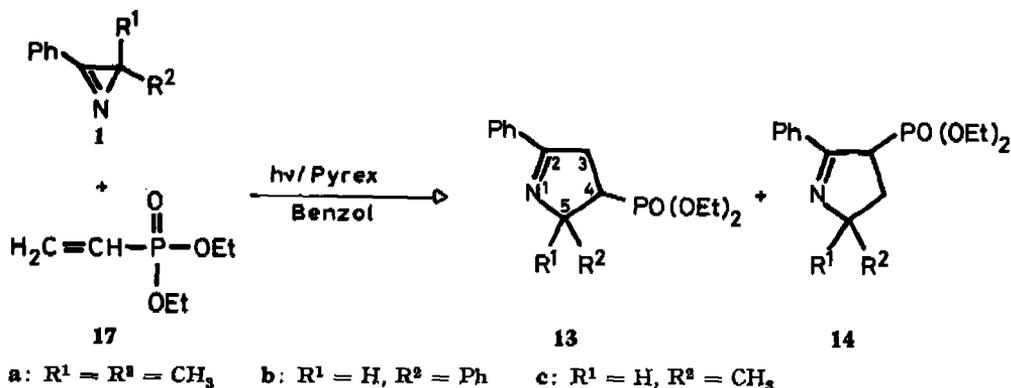
8) Das Experiment wurde an einem C-60HL JEOL-Gerät durchgeführt. Herrn dipl.-chem. H. Neukomm sei an dieser Stelle für diese Messung gedankt.

9) Ein weiteres, nur in geringer Menge gebildetes Produkt, konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Die spektralen Daten des isolierten Gemisches (vgl. exper. Teil) lassen als wahrscheinlich erscheinen, dass es sich dabei um das *cis,trans*-Isomere von **9c** handelt.

Überraschenderweise konnte bei der Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) in Gegenwart von **15** kein zu **16** analoges Addukt isoliert werden. Als einzige Produkte wurden die bekannten Azirin-Dimeren 2-*exo*,4,5,6-*exo*- und 2-*endo*,4,5,6-*exo*-Tetraphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en sowie deren Folgeprodukte Tetraphenylpyrazin und 2,4,5-Triphenylimidazol [13] nachgewiesen. Nur der reaktivste Dipol **2a** [1] vermag sich somit an die Ester-carbonylgruppe zu addieren, während das aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) erzeugte Benzonitril-benzylid (**2b**) unter den gewählten Bedingungen (vgl. exper. Teil) sich rascher an noch vorhandenes Azirin addiert.

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die P, O-Doppelbindung in Phosphonaten durch eine α -ständige Carbonylgruppe für eine dipolare Cycloaddition nicht genügend aktiviert wird. Wir fragten uns deshalb, ob es umgekehrt möglich sei, eine C, C-Doppelbindung durch die P=O-Bindung von Phosphonaten so zu aktivieren, dass eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Benzonitril-methyliden (ähnlich wie in Acrylsäureestern [3] [14]) realisierbar würde. Als Modellverbindung wählten wir Diäthyl-vinylphosphonat (**17**), das schon von andern Arbeitsgruppen als Dipolarophil verwendet worden war [15] [16] (vgl. auch [17]). Eine $2,25 \times 10^{-3} M$ benzolische Lösung des Azirins **1a** in Gegenwart von 0,54 Mol-Äquiv. **17** wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex während 5 Std. bestrahlt. Nach dieser Bestrahlungsdauer konnte gas-chromatographisch¹⁰ kein Phosphonat mehr nachgewiesen werden (vgl. exper. Teil). Im GC. traten zwei Hauptprodukte im Verhältnis 1:1 auf, die mittels präp. DC. in reiner Form erhalten wurden. Die UV-, IR.- und NMR.-Spektren der beiden Strukturisomeren Diäthyl-[(5,5-dimethyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-4-yl)-] (**13a**) und Diäthyl-[(5,5-dimethyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-3-yl)-phosphonat] (**14a**) (Schema 6) sind in Tab. 2 zusammengestellt. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren erlaubt das ¹H-NMR.-Spektrum¹¹): Im Spektrum des Isomeren **13a** tritt bei 3,16 ppm ein *t*-ähnliches *m* auf, das den zwei Protonen an C(3) entspricht, während H an C(4) als *m* im Bereich von 2,45–1,95 ppm absorbiert. Die beiden diastereotopen Methylgruppen an C(5), die dem chiralen Zentrum C(4) direkt benachbart sind, erscheinen als zwei *s* bei 1,50 bzw. 1,26 ppm. Das zweite Isomere, **14a**, weist bei 3,70 ppm ein

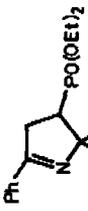
Schema 6

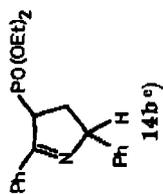
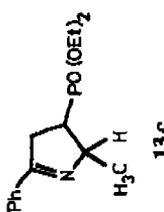
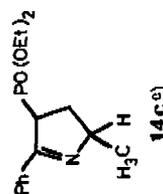


¹⁰) Gas-chromatographische Analysen (GC.) an Glaskapillarkolonnen nach Grob [18].

¹¹) Vgl. Fussnote *) in Tab. 1.

Tabelle 2. Spektrale Daten der hergestellten Diäthyl-[(2-phenyl-Δ¹-pyrrolyl)-phosphonate]

| Verbindung | UV. (EtOH) λ _{max} in nm. (log ε) | IR. (Film) (cm ⁻¹) | ¹ H-NMR. (100 MHz) ^a) | | | | | |
|--|--|---|--|---------------------------------|----------------------|---|--------------------------------------|--|
| | | | aromat. H | H an C(3) | H an C(4) | H bzw. CH ₃ an C(5) | CH ₂ der Äthoxygruppen | CH ₃ der Äthoxygruppen |
|  13a | 246 (4,14) | 1622 (C=N) 1249 } (P=O) 1236 } 1060 } 1029 } (P-O) 960 } | 7,85-7,65 m (2 H) 7,4-7,2 m (3 H) | 3,16 t-artiges m (2 H) | 2,45-1,95 m (1 H) | 1,50 s 1,26 s (2 CH ₃) | 4,25-3,9 qt mit Feinstr. (4 H) | 1,34 und 1,32 2 t J = 7,0 (2 CH ₃) |
| | 241 (3,99) | 1619 (C=N) 1250 (P=O) 1057 } (P-O) 1023 } 963 } | 7,95-7,75 m (2 H) 7,4-7,2 m (3 H) | ca. 3,7 m ^b (1 H) | 2,5-1,8 m (2 H) | 1,37 s 1,32 s (2 CH ₃) | 4,1-3,55 m ^b (4 H) | 1,18 und 1,13 2 t J = 7,0 (2 CH ₃) |
| | 247 (4,23) | 1628 (C=N) 1240 (P=O) 1060 } (P-O) 1045 } 1020 } 966 } | 8,0-7,8 m (2 H) 7,45-7,05 m (8 H) | 3,45-3,1 m (2 H) | 2,7-2,0 m (1 H) | 5,55 und 5,39 2 d mit Feinstr., J ≈ 6,5 (1 H) | 4,01 qt-artiges m (4 H) | 1,26 und 1,24 2 t J = 7,0 (2 CH ₃) |
|  13b ^c) | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---|---|---|---|---|---|--|--|
|  $14b^e)$ | 247,5 (4,17) | 1611 (C=N) 1252 (P=O) 1058 1046 1025 966 | 8,15-7,9 m (2 H) 7,5-7,0 m (8 H) | 4,2-3,6 m ^{d)} (1 H) 2,4-1,7 m (1 H) | 3,15-2,7 m (1 H) 2,4-1,7 m (1 H) | 5,29 <i>q</i> -artiges <i>m</i> (1 H) | 4,2-3,6 m ^{d)} (4 H) | 1,23 und 1,17 2 <i>t</i> <i>J</i> = 7,0 (2 CH ₃) | | |
| |  $13c$ | 243,5 (4,12) | 1628 (C=N) 1248 (P=O) 1218 1055 1030 962 | 7,9-7,65 m (2 H) 7,45-7,2 m (3 H) | 3,5-2,8 m (2 H) | 2,55-1,8 m (1 H) | ca. 4,3 m ^{e)} (1 H) 1,44 <i>d</i> <i>J</i> = 6,5 (CH ₃) | 4,06 <i>q</i> -artiges <i>m</i> ^{e)} (4 H) | 1,31 <i>t</i> <i>J</i> = 7,0 (2 CH ₃) | |
| | |  $14c^e)$ | 244 (4,01) | 1612 (C=N) 1250 (P=O) 1228 1055 1027 952 | 8,0-7,7 m (2 H) 7,4-7,15 m (3 H) | ca. 3,55 m ^{f)} (1 H) | 2,8-2,35 m (1 H) | ca. 4,2 m ^{f)} (1 H) 1,36 <i>d</i> ^{g)} <i>J</i> = 6,5 (CH ₃) | ca. 3,8 m ^{f)} (4 H) | 1,18 und 1,16 2 <i>t</i> <i>J</i> = 7,0 (2 CH ₃) |

a) S. Fussnote e) in Tab. I.

b) Durch ein Doppelresonanzexperiment (Einstrahlung bei 3,70, Beobachtung bei 2,5-1,8 ppm) konnte im *m* von 4,1-3,55 H an C(3) bei 3,70 ppm lokalisiert werden.

c) *cis,trans*-Stereoisomergemisch.

d) Das *m* von 4,2-3,6 ppm wurde zu 5 H integriert.

e) Im Bereich von 4,55-3,85 ppm, der zu 5 H integriert wurde, traten zwei sich überlagernde Signalgruppen auf, die um 4,3 und 4,06 ppm zentriert sind.

f) Im Bereich von 4,5-3,4 ppm (6 H) konnten drei sich überlagernde *m* lokalisiert werden, deren Integrale im Verhältnis 1:4:1 stehen.

g) Bei 1,33 ppm trat ein zweites *d* (*J* = 6,5 Hz) geringer Intensität auf, bei dem es sich um das Signal der CH₃-Gruppe an C(5) des Stereoisomeren handeln könnte.

1-Proton *m* für H an C(3) auf. Die chemische Verschiebung dieses Protons, das zusammen mit den Äthoxymethylengruppen ein *m* zwischen 4,1 und 3,55 ppm bildet, wurde durch ein Doppelresonanzexperiment bestimmt: Einstrahlung bei 3,70 ppm führte zu einer Vereinfachung des *m* bei 2,5–1,8 ppm, das den zwei H an C(4) zugeordnet werden kann. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen an C(5) ist sehr gering (1,37 bzw. 1,32 ppm), was mit der weiteren Entfernung vom chiralen Zentrum (C(3)) – verglichen mit **13a** – erklärt werden kann.

Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) und Vinylphosphonat **17** unter den oben erwähnten Bedingungen ergab nach chromatographischer Trennung zwei Produkte, **13b** und **14b** (Schema 6), in 39,5 bzw. 9% Ausbeute. Aufgrund der ¹H-NMR.-Spektren (Tab. 2) stellen die beiden Δ^1 -Pyrrolin-Derivate **13b** und **14b** *cis*-, *trans*-Stereoisomerengemische im Verhältnis von etwa 1:1 dar.

Analog verhielt sich 1-Azido-1-phenyl-propen bei der Photolyse in Gegenwart von **17**. Die Addukte **13c** und **14c** wurden dabei in Ausbeuten von 33 bzw. 11% erhalten. Bei **14c** handelte es sich laut NMR.-Spektrum (Tab. 2) wieder um ein *cis*-, *trans*-Gemisch (Verhältnis *ca.* 3:1), während die Spektren von **13c** keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Isomerengemisches liefern.

Die Ergebnisse der Bestrahlungen von 2*H*-Azirinen **1** und Diäthyl-vinylphosphonat (**17**) zeigen, dass C,C-Doppelbindungen durch die Phosphonatgruppe genügend aktiviert werden, um mit Benzonitril-methyliden des Typs **2** zu Δ^1 -Pyrrolinen abzureagieren. Bemerkenswert ist dabei, dass die 1,3-dipolare Cycloaddition regio-unspezifisch verläuft, wie es bisher nur für die Addition von Benzonitril-methylid an Methacrylsäureester beobachtet worden war [3] [14]. Auf der andern Seite reagiert Diäthyl-vinylphosphonat (**17**) regiospezifisch mit Diphenyldiazomethan zu Diäthyl-[(5,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-3-yl)-phosphonat] [15], mit Diphenylnitrilimin zu Diäthyl-[(1,3-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-yl)-phosphonat] [16] und mit Benzonitriloxid zu Diäthyl-[(3-phenyl-isoxazolin-5-yl)-phosphonat] [16].

Wir danken Herrn Prof. W. von Philipsborn und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. K. Grob für die Überlassung von Glaskapillarkolonnen und Herrn H. Frohofer und seiner analytischen Abteilung für IR.-Spektren und Analysen. – Die vorliegende Arbeit wurde wieder vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt, wofür wir an dieser Stelle danken möchten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Angaben zu UV-, IR.- und ¹H-NMR.-Spektren: s. Tab. 1. ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz in CDCl₃ an einem Varian XL-100-15 Spektrometer; Angabe der chemischen Verschiebungen der einzelnen Absorptionslinien in ppm relativ zu internem TMS. Massenspektren (MS.) an einem CEC-Gerät des Typs 21-110B bei 70 eV; Angabe der Piko in m/e (rel. %). – Abdampfoperationen mit Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–40°/15 Torr. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel-SIL-N-HR/UV₂₅₄-Fertigfolien (Macherey-Nagel); Sprühreagenzien: Kaliumjodoplatinatlösung (Schlütter's-Reagens; vgl. [19]). Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an PSC-Fertigplatten (Kieselgel F 254, Merck). – Bestrahlungen mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner der Firma Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau, vom Typ TQ-150, hinter Pyrex. Lösungsmittel: Benzol bzw. Cyclohexan für die Spektroskopie (Merck). Die Photolyselösungen wurden während der ganzen Bestrahlungsdauer mit Argon begast.

1. Bestrahlungen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Gegenwart von Diäthyl-benzoylphosphonat (8**).** – 1.1. 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) [20]. 151,8 mg (1,06 mmol) **1a** wurden in 40 ml Cyclohexan gelöst (*c* = 2,62 × 10⁻²M) und 141,6 mg (0,66 mmol) Pentadecan

als Standard zugegeben. Diese Lösung bestrahlte man während 15 Min. in einem Pyrex-Gefäss, dann gab man unter Weiterbestrahlung tropfenweise (ca. 1 Tropfen/5 Min.) 493 mg (2,03 mmol) Diäthyl-benzoylphosphonat (8) [9]¹³⁾ zu. Die Abnahme des Azirins wurde im GC.¹⁰⁾ anhand des internen Standards verfolgt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 2 Std. 55 Min. konnte noch 18% Azirin nachgewiesen werden.

Die Bestrahlungslösung wurde eingengt (RV.) und mit Äther/Pentan 9:1 chromatographiert (präp. DC.). Die Substanz mit $R_f = 0,38$ wurde eluiert und bei $150^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert. Man erhielt 170 mg (42%) Diäthyl-[(2,2-dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (9a) als schwach gelb gefärbtes Öl. - UV., IR. und ¹H-NMR.: s. Tab. 1. - ¹³C-NMR.: 164,49 (C(4)); 137,7-127,8 (aromat. C); 110,58 und 110,41 (C(2), J_{C,P}); 97,70 und 91,00 (C(5), ¹J_{C,P}); 64,27, 64,06, 63,90 und 63,76 (Methylen-C der Äthoxygruppen); 29,08 und 28,82 bzw. 27,63 und 27,45 (2 CH₃ an C(2)); 16,45 und 16,28 (Methyl-C der Äthoxygruppen). - MS.: 387 (M⁺, 8), 290 (38), 275 (51), 250 (100), 234 (5), 145 (33), 105 (36), 104 (49), 103 (16), 91 (7), 77 (26).

C₂₁H₂₆NO₄P (387,41) Ber. C 65,10 H 6,76 N 3,61% Gef. C 65,36 H 6,61 N 3,79%

1.2. 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1b) [21]. 191,2 mg (0,99 mmol) 1b wurden in 40 ml Cyclohexan (c = 2,48 × 10⁻²M) unter Zutropfen von 324,2 mg (1,34 mmol) Diäthyl-benzoylphosphonat (8) wie unter 1.1 beschrieben bestrahlt. Als interner GC.-Standard verwendete man 189,8 mg (0,71 mmol) Nonadecan. Nach 1 Std. 20 Min. wurden im GC. noch 19,5% des Azirins 1b nachgewiesen. Die Photolyse Lösung wurde eingengt (RV.) und der Rückstand auf eine präp. DC.-Platte aufgetragen. Man liess das Lösungsmittel (Äther/Pentan 1:1) 6mal über die Platte laufen. Die zwei knapp aufgetrennten Zonen (UV.) mit «Rf-Werten» von 0,09 bzw. 0,16 wurden eluiert, bei 180-190°/10⁻³ Torr destilliert und als cis,trans-isomere Diäthyl-[(2,4,5-triphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonate] (9b₁, b₂) identifiziert.

9b₁ (Rf = 0,09): Gelbliches Öl; Ausbeute 43 mg (9,9%). - UV., IR. und ¹H-NMR.: s. Tab. 1. - ¹³C-NMR.¹³⁾: 139,0-126,5 (aromat. C); 105,94 und 105,74 (C(2), J_{C,P}); 64,09 und 63,94 (Methylen-C der Äthoxygruppen); 16,48 und 16,33 (Methyl-C der Äthoxygruppen). MS.: 435 (M⁺, 4), 332 (8), 298 (100), 193 (44), 167 (56), 165 (30), 121 (20), 109 (35), 105 (76), 90 (30), 89 (36), 81 (30), 77 (76).

C₂₅H₂₆NO₄P (435,46) Ber. C 68,95 H 6,01 N 3,21% Gef. C 68,80 H 6,11 N 2,94%

9b₂ (Rf = 0,16): Gelbes Öl; Ausbeute 91 mg (21%). - UV., IR. und ¹H-NMR.: s. Tab. 1. - ¹³C-NMR.: 167,93 (C(4)); 138,7-127,5 (aromat. C); 105,80 und 105,57 (C(2), J_{C,P}); 97,52 und 90,77 (C(5), ¹J_{C,P}); 64,22, 63,94 und 63,69 (Methylen-C der Äthoxygruppen); 16,41, 16,24 und 16,04 (Methyl-C der Äthoxygruppen). - MS.: 435 (M⁺, 5), 332 (4), 298 (100), 193 (18), 167 (20), 165 (13), 121 (12), 109 (2), 105 (21), 90 (12), 89 (10), 81 (3), 77 (13).

C₂₅H₂₆NO₄P (435,46) Ber. C 68,95 H 6,01 N 3,21% Gef. C 69,29 H 6,04 N 2,99%

1.3. 1-Azido-1-phenyl-propen [11]. 199 mg (1,25 mmol) des Azids wurden in 45 ml Cyclohexan gelöst (c = 2,78 × 10⁻²M) und während der Bestrahlung (vgl. 1.1) 592 mg (2,4 mmol) Diäthyl-benzoylphosphonat (8) zusetztropft. Als interner GC.-Standard dienten 205 mg (1,04 mmol) Tetradecan. Nach einer Bestrahlungsdauer von 3 Std. 35 Min. konnten im GC. noch 16,7% 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (1c) nachgewiesen werden; Azid war nicht mehr vorhanden (DC.)¹⁴⁾. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.2 beschrieben. Die «Rf-Werte» der im UV.-Licht sichtbaren Produktflecke betragen nach 2maligem laufenlassen in Äther/Pentan 1:1 0,05 bzw. 0,12.

Das Produkt mit dem grösseren Rf-Wert konnte nach präp. DC. in reiner Form erhalten und bei 150-160°/10⁻³ Torr destilliert werden. Man erhielt 214 mg (47,7%) Diäthyl-[(2-methyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (9c) als gelbes Öl. - UV., IR. und ¹H-NMR.: s. Tab. 1. - MS.: 373 (M⁺, 8), 270 (7), 262 (27), 261 (14), 247 (19), 236 (57), 178 (13), 165 (8), 131 (11), 130 (14), 105 (100), 104 (49), 103 (19), 77 (46).

C₂₀H₂₂NO₄P (373,38) Ber. C 64,33 H 6,47 N 3,75% Gef. C 64,99 H 6,59 N 4,00%

¹³⁾ Diäthyl-benzoylphosphonat zersetzte sich unter den Bestrahlungsbedingungen rasch zu Benzoesäure und weiteren, nicht identifizierten Produkten.

¹³⁾ Die wenig intensiven Signale für C(4) und C(5) konnten nicht lokalisiert werden, da das Spektrum einer stark verdünnten Lösung aufgenommen werden musste.

¹⁴⁾ Unter den Bedingungen der GC.-Analyse (Injektorblokktemp. 200°, Kolonnentemp. 120-180°) wandelte sich das Azid teilweise in das Azirin 1c um.

Die Substanz mit dem kleineren Rf-Wert konnte mittels DC. nicht rein erhalten werden. Destillation bei $170^{\circ}/10^{-2}$ Torr ergab 70 mg eines Produktgemisches, das kein **9c** mehr enthielt. Das UV.-Spektrum (Äthanol) wies ein λ_{\max} 244 auf; im IR. (Film) traten Banden bei 1226 (P-O) und 1052, 1029 (P-O-R) auf. Das NMR.-Spektrum wies neben *m* in den Bereichen von 8,0-7,7, 7,5-7,0, 4,3-3,7 und 1,4-0,7 ppm ein *q* bei 4,94 und ein *d* bei 1,27 ppm ($J \approx 7$ Hz) auf. Das MS. zeigte einen schwachen Pik bei *m/e* 373.

2. Bestrahlungen von 3-Phenyl-2H-azirinen in Gegenwart von Diäthyl-äthoxy-carbonylphosphonat (15). - 2.1. 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**). 224 mg (1,54 mmol) **1a** und 210 mg (1,0 mmol) Diäthyl-äthoxycarbonylphosphonat (**15**) [12] wurden in 45 ml Benzol ($c_{\text{Azirin}} = 3,42 \times 10^{-2} \text{ M}$) hinter Pyrex bestrahlt. Nach 6 Std. 15 Min. konnte im GC. kein Phosphonat **15** mehr nachgewiesen werden¹⁵). Nicht umgesetztes Azirin **1a** wurde mittels präp. DC. (Äther/Pentan 9:1) abgetrennt und das Produkt mit Rf = 0,19 oliert. Destillation bei $120-125^{\circ}/10^{-2}$ Torr lieferte 340 mg (96%) Diäthyl-[(5-äthoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-yl)-phosphonat] (**16**). - UV. (Äthanol): λ_{\max} 247,5 ($\log \epsilon = 4,07$). - IR. (CCl_4): 1630 (C=N), 1256 und 1237 (P-O), 1042, 1028 und 970 (P-O-R). - ¹H-NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 8,3-8,05 (*m*; 2 arom. H); 7,55-7,25 (*m*; 3 arom. H); 4,4-3,9 (*m*; 4 H der Phosphonat-äthoxyl-Methylengruppen); 3,9-3,55 (*d* *q*-artiges *m*; 1H der Äthoxylgruppe an C(5)); 3,55-3,15 (*qi*-artiges *m*; 1H der Äthoxylgruppe an C(5)), 1,63 und 1,61 (2 *s*; 2 CH_3 an C(2)), 1,5-1,15 (*m*; 3 Äthoxyl-Methylengruppen). - ¹³C-NMR.: 161,96 und 161,50 (C(4), ² $J_{\text{C,P}}$); 131,46-128,33 (aromat. C); 115,68 und 107,02 (C(5), ¹ $J_{\text{C,P}}$), 109,11 und 108,83 (C(2), $J_{\text{C,P}}$); 63,83, 63,63 und 63,37 (Methylen-C der Phosphonat-Äthoxylgruppen); 60,26 und 59,82 (Methylen-C der Äthoxylgruppe an C(5)); 27,61 und 27,35 (2 CH_3 an C(2)); 16,46 und 16,27 (Methyl-C der Phosphonat-Äthoxylgruppen); 15,22 (Methyl-C der Äthoxylgruppe an C(5)).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_5\text{P}$ (355,37) Ber. C 57,45 H 7,37 N 3,94% Gef. C 57,97 H 7,63 N 3,67%

In einer weiteren Umsetzung wurden 481 mg (3,32 mmol) **1a** und 618 mg (2,94 mmol) **15** in 135 ml Benzol während 8 Std. bestrahlt. Da nach dieser Zeit immer noch Phosphonat **15** nachgewiesen werden konnte (GC.), wurden weitere 151,2 mg (1,03 mmol) **1a** zugegeben und nochmals 2 Std. bestrahlt. Danach wurde das Benzol im RV. abgedampft und der Rückstand bei $120^{\circ}/10^{-2}$ Torr destilliert. Dabei erhielt man 1,078 g mit **1a** verunreinigtes Addukt **16**. Chromatographie an 25 g Kiesgel mit Äther/Pentan 9:1, Elution mit Essigester und erneute Destillation lieferte 978 mg (93,5%) reines **16**.

2.2. 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1b**). 420 mg (2,16 mmol) **1b** und 424 mg (2,01 mmol) **15** wurden in 90 ml Benzol ($c_{\text{Azirin}} = 2,4 \times 10^{-2} \text{ M}$) während 6 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit war **1b** nahezu vollständig verschwunden, während nur eine geringe Abnahme der Menge des Phosphonats **15** beobachtet werden konnte. Die gebildeten Produkte konnten als Azirin-Dimere (2-exo,4,5,6-exo- und 2-endo,4,5,6-exo-Tetraphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en [13]) bzw. Tetraphenylpyrazin und 2,4,5-Triphenylimidazol identifiziert werden.

Die selben Produkte erhielt man, wenn zu einer ca. $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ benzolischen Lösung von **15** (2 mmol) während der Bestrahlung mit der Hochdrucklampe eine 10^{-1} M benzolische Lösung von **1b** (Gesamtmenge 2,2 mmol) tropfenweise zugegeben wurde. Es konnten keine Azirin-Addukte an das Phosphonat **15** nachgewiesen werden.

3. Bestrahlungen von 3-Phenyl-2H-azirinen in Gegenwart von Diäthyl-vinylphosphonat (17). - 3.1. 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**). 300 mg (2,03 mmol) **1a** und 178 mg (1,09 mmol) Diäthyl-vinylphosphonat (**17**) wurden in 90 ml Benzol ($c_{\text{Azirin}} = 2,25 \times 10^{-2} \text{ M}$) hinter Pyrex bestrahlt. Nach 5stdg. Bestrahlung konnte im GC. kein Phosphonat **17** mehr nachgewiesen werden¹⁶); zwei Hauptprodukte traten etwa im Verhältnis 1:1 auf. Nach dem Einengen der Bestrahlungslösung (RV.) wurde der Rückstand auf zwei präp. DC.-Platten aufgetragen und das Laufmittel (Äther/Pentan 9:1) 6mal über die Platte laufen gelassen.

¹⁵) Das Addukt **16** und das Phosphonat **15** konnten chromatographisch nicht aufgetrennt werden, weshalb bis zum Verschwinden von **15** bestrahlt wurde.

¹⁶) Da die gebildeten Addukte (Rf = 0,08 bzw. 0,12) und Diäthyl-vinylphosphonat (**17**) (Rf = 0,10) durch präp. Chromatographie nur unter grossen Verlusten getrennt werden konnten, wurde immer bis zum Verschwinden des im Unterschuss eingesetzten Vinylphosphonates bestrahlt.

Das Produkt mit $R_f = 0,08$ destillierte man bei $120^\circ/10^{-2}$ Torr, wobei man 131 mg (39%) Diäthyl-[(5,5-dimethyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-4-yl)-phosphonat] (**13a**) als leicht gelb gefärbtes Öl erhielt. - UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - $^{13}\text{C-NMR.}$: 167,96 und 167,26 (C(2), Jc, p); 134,2-127,7 (aromat. C); 74,46 (C(5)); 61,80 und 61,55 (Methylen-C der Äthoxygruppen); 47,41 und 41,55 (C(4), $^1\text{Jc, p}$); 37,26 (C(3)); 30,41 bzw. 24,29 und 24,23 (2 CH_3 an C(5)); 16,66 und 16,42 (Methyl-C der Äthoxygruppen). - MS.: 309 (M^+ , 41), 294 (9), 172 (99), 171 (55), 170 (33), 156 (23), 145 (100), 115 (23), 104 (53), 103 (19), 77 (18).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (309,34) Ber. C 62,12 H 7,82 N 4,52% Gef. C 61,59 H 8,08 N 4,49%

Das Produkt mit $R_f = 0,12$ wurde bei $115-120^\circ/10^{-2}$ Torr destilliert. Die Ausbeute an Diäthyl-[(5,5-dimethyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-3-yl)-phosphonat] (**14a**) betrug 103 mg (31%) (farbloses Öl). - UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - $^{13}\text{C-NMR.}$: 165,39 und 165,16 (C(2), Jc, p); 134,5-128,1 (aromat. C); 73,15 und 73,03 (C(5)); 62,31 und 62,03 (Methylen-C der Äthoxygruppen); 50,46 und 44,91 (C(3), $^1\text{Jc, p}$); 39,00 und 38,91 (C(4)); 30,52 und 30,42 bzw. 28,94 und 28,69 (2 CH_3 an C(5)); 16,34 und 16,11 (Methyl-C der Äthoxygruppen). - MS.: 309 (M^+ , 44), 294 (17), 206 (18), 172 (100), 171 (35), 170 (17), 145 (67), 115 (28), 104 (56), 103 (16), 77 (17).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (309,34) Ber. C 62,12 H 7,82 N 4,52% Gef. C 61,86 H 7,97 N 4,62%

3.2. 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1b**). 386 mg (2 mmol) **1b** und 170 mg (1,04 mmol) Vinylphosphonat **17** wurden in 90 ml Benzol ($c_{\text{Azirin}} = 2,22 \times 10^{-2}\text{M}$) wie unter 3.1 beschrieben während $3\frac{1}{2}$ Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit konnte kein **17** mehr nachgewiesen werden. Im DC. traten zwei Produkte mit $R_f = 0,14$ bzw. 0,20 (Äther) auf. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 3.1.

Destillation des Produktes mit $R_f = 0,14$ bei $165-175^\circ/10^{-3}$ Torr lieferte 146 mg (39,5%) eines *cis,trans*-Gemisches von Diäthyl-[(2,5-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin-4-yl)-phosphonat] (**13b**). - UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - MS.: 357 (M^+ , 15), 328 (5), 220 (65), 219 (100), 193 (45), 164 (5), 117 (10), 116 (12), 115 (23), 91 (8), 90 (14), 89 (11), 77 (5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (357,39) Ber. C 67,21 H 6,76 N 3,91% Gef. C 66,79 H 6,88 N 3,79%

Das Produkt mit $R_f = 0,20$ destillierte man bei $165-175^\circ/10^{-3}$ Torr; dabei erhielt man 33 mg (9%) eines *cis,trans*-Gemisches von Diäthyl-[(2,5-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin-3-yl)-phosphonat] (**14b**) als leicht gelbliches Öl. UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - MS.: 357 (M^+ , 11), 328 (4), 220 (64), 219 (100), 193 (18), 117 (15), 116 (12), 115 (22), 91 (9), 90 (7), 89 (7), 77 (4).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ (357,39) Ber. C 67,21 H 6,76 N 3,91% Gef. C 66,99 H 6,96 N 3,83%

3.3. 1-Azido-1-phenyl-propen. 200 mg (1,26 mmol) Azid und 177 mg (1,08 mmol) Vinylphosphonat **17** wurden in 90 ml Benzol ($c_{\text{Azid}} = 1,4 \times 10^{-2}\text{M}$) bestrahlt (vgl. 3.1). Im GC. konnte nach kurzer Bestrahlungsdauer 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (**1c**) nachgewiesen werden. Bei längerer Bestrahlungsdauer verschwand das Azirin **1c** wieder und es traten 4 neue Hauptprodukte auf, von denen zwei als 2-exo,6-exo- bzw. 2-endo,6-exo-Dimethyl-4,5-diphenyl-1,3-diasabicyclo-[3.1.0]hex-3-en [3] [13] [22] identifiziert wurden. Die zwei Phosphonat-Addukte lagen im Verhältnis 1:2 vor. Die präp. DC.-Trennung (vgl. 3.1) lieferte 92 mg eines Gemisches der beiden Azirin-Dimere und 106 mg (33%) bzw. 35 mg (11%) der Phosphonat-Addukte ($R_f = 0,05$ bzw. 0,09; Äther).

Das Produkt mit $R_f = 0,05$, Diäthyl-[(5-methyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-4-yl)-phosphonat] (**13c**), destillierte bei $115-125^\circ/10^{-3}$ Torr als farbloses Öl. - UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - MS.: 295 (M^+ , 23), 266 (5), 158 (100), 157 (77), 131 (30), 115 (9), 104 (14), 103 (11), 77 (5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (295,31) Ber. C 61,00 H 7,50 N 4,74% Gef. C 60,94 H 7,67 N 4,70%

Das zweite Addukt ($R_f = 0,09$), Diäthyl-[(5-methyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin-3-yl)-phosphonat] (**14c**), wurde bei $115-120^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert (farbloses Öl). - UV., IR. und $^1\text{H-NMR.}$: s. Tab. 2. - MS.: 295 (M^+ , 25), 158 (100), 157 (96), 131 (27), 115 (19), 104 (12), 103 (8), 77 (6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (295,31) Ber. C 61,00 H 7,50 N 4,74% Gef. C 61,08 H 7,76 N 5,02%

4. Bestrahlungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**) mit Dimethyl-[methyl-] bzw. Diäthyl-[benzyl-phosphonat], - 4.7. 205,0 mg (1,41 mmol) **1a** und 341,0 mg (2,75 mmol) Dimethyl-methylphosphonat¹⁷⁾ wurden in 80 ml Benzol mit einer Hochdrucklampe

¹⁷⁾ Dimethyl-[methyl-] bzw. Diäthyl-[benzyl-phosphonat] sind unter den Bestrahlungsbedingungen stabil.

hinter Pyrex bestrahlt. Die Photolyse verfolgte man dünnschichtchromatographisch. Nach 3stdg. Bestrahlungsdauer wurde die Photolyselösung eingengt (RV.) und der Rückstand mit Benzol/Essigester 1:1 chromatographiert (präp. DC.). Die zwei Hauptzonen wurden eluiert; sie erwiesen sich als Azirin 1a (ca. 80% bezogen auf eingesetztes 1a) und Dimethyl-methylphosphonat (ca. 95%). Durch Vergleich mit authentischem Material [2] [3] [6] [7] konnte eines der in geringer Menge anfallenden Nebenprodukte als Azirin-Dimer (2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en) identifiziert werden. Die übrigen Produkte (<5%), die nicht rein erhalten werden konnten, waren keine Phosphonat-Addukte (NMR.-Evidenz).

4.2. 202 mg (1,39 mmol) 1a und 628 mg (2,76 mmol) Diäthyl-benzylphosphonat wurden in 80 ml Benzol wie unter 4.1 beschrieben bestrahlt und aufgearbeitet. Dabei konnten keine Phosphonat-Azirin-Addukte isoliert werden. Die Edukte wurden zu ca. 75% (Azirin) bzw. 90% (Phosphonat) zurückisoliert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv. 57*, 2173 (1974).
[1 bis] 35. Mitt.: U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 57*, 1393 (1974); 36. Mitt.: N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 57*, 1403 (1974); 37. Mitt.: A. Oravovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, *Helv. 57*, 2626 (1974); 38. Mitt.: P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 57*, 2634 (1974); 39. Mitt.: U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 58*, 178 (1975).
- [2] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Pure & appl. Chemistry 33*, 339 (1973).
- [3] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Pure & appl. Chemistry 33*, 269 (1973).
- [4] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 56*, 2611 (1973).
- [5] P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 57*, 1382 (1974).
- [6] A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. org. Chemistry 38*, 1333 (1973).
- [7] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv. 55*, 916 (1972).
- [8] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 56*, 1679 (1973).
- [9] M. I. Kabachnik & P. A. Rossijskaya, *Bull. Acad. sci. URSS, Classe sci. chim. 1945*, 364; *Chem. Abstr. 40*, 4688 (1946).
- [10] a) Le Roy F. Johnson & W. C. Jankowski, 'Carbon-13 NMR. Spectra', Wiley-Interscience, New York 1972, Spektren 42 und 219; b) H. J. Callot & C. Benezra, *Canad. J. Chemistry 50*, 1078 (1972).
- [11] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 2869 (1968).
- [12] T. Reetz, D. H. Chadwick, E. E. Hardy & S. Kaufman, *J. Amer. chem. Soc. 77*, 3813 (1955); vgl. auch R. S. Monson, 'Advanced Organic Synthesis', Academic Press, New York 1972, p. 89.
- [13] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 55*, 748 (1972).
- [14] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. Amer. chem. Soc. 95*, 1945, 1954 (1973).
- [15] A. N. Pudovik, R. D. Gareev & L. I. Kuznetsova, *Ž. Obšč. Chim. 39*, 1536 (1969); *Chem. Abstr. 71*, 113049 (1969); *Ž. Obšč. Chim. 43*, 1674 (1973).
- [16] I. G. Kolokoltseva, V. N. Chistoketov, B. I. Ionin & A. A. Petrou, *Ž. Obšč. Chim. 38*, 1248 (1968); *Chem. Abstr. 69*, 96834 (1968).
- [17] D. Redmore, *Chem. Rev. 71*, 315 (1971).
- [18] K. Grob, *Helv. 48*, 1362 (1965); *51*, 718 (1968).
- [19] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv. 35*, 29 (1952).
- [20] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 4456 (1967).
- [21] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 2077 (1967).
- [22] A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Chem. Commun. 1972*, 409.