

## 192. Photoinduzierte Reaktionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Carbonsäureestern

40. Mitteilung über Photoreaktionen<sup>1)</sup>

von Paul Gilgen<sup>2)</sup>, Hans-Jürgen Hansen<sup>2)</sup>, Heinz Heimgartner, Willi Sieber, Peter Uebelhart und Hans Schmid

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

\*<sup>2)</sup> Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg.

Peter Schönholzer und Willi E. Oberhänsli

Forschungslaboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Cie AG, CH-4002 Basel

Herrn Prof. Dr. Karl Kratzl, Universität Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet

(28. IV. 75)

**Summary.** Irradiation (280–350 nm light) of a benzene solution of 3-phenyl-2H-azirines **1a-e** in the presence of carboxylate esters, whose carbonyl groups are activated by electron withdrawing groups situated in the acyl or alkyl moiety, produces 5-alkoxy-3-oxazolines (Tab. 1 and 4, *Scheme 2*) isolated in 18–82% yield. These heterocycles undoubtedly originate by regiospecific addition of the ester carbonyl group to the azirine-derived benzonitrile-methylide 'dipole' (*Scheme 1*). The 5-(2',2',2'-trifluoroethoxy)-3-oxazolines, derived from 2',2',2'-trifluoroethyl carboxylic esters, on treatment with methanolic hydrogen chloride at low concentration, are smoothly transformed into the corresponding 5-methoxy-3-oxazolines (e.g. **16** → **17**, Tab. 5). Utilizing this process, various hitherto relatively unknown [9] 5-alkoxy-3-oxazolines become accessible.

The constitution of the adducts is based essentially on spectral data. The structure of *trans*-5-methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluoromethyl-3-oxazoline (*trans*-**14**), the addition product of methyl trifluoroacetate and the benzonitrile-benzylide from 2,3-diphenyl-2H-azirine (**1d**), was determined by X-ray crystallography (Section 5).

Benzonitrile-isopropylide (**22**), resulting from the photochemical transformation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2H-azirine (**1a**), also reacts with S-methyl thiobenzoate to give 2,2-dimethyl-5-methylthio-4,5-diphenyl-3-oxazoline (**26**). Ethyl cyanoacetate protonates predominantly the dipolar species derived from **1a** at the nitrile C-atom and yields after work-up ethyl  $\alpha$ -cyano-cinnamate (**29**) and ethyl isopropylidene-cyanoacetate (**30**) (*Scheme 4*).

The relative rate of addition ( $k_{rel}$ ) of benzonitrile-isopropylide (**22**) to methyl  $\alpha$ -haloacetates and dimethyl oxalate was determined by competition experiments (Section 6). Log  $k_{rel}$  correlated satisfactorily ( $r = 0.97$ ) with the  $pK_a$  of the acid derived from the ester reactant:  $\log k_{rel} = -1.72 pK_a + 2.58$  or with Taft's substituent constants  $\sigma^*$ :  $\log k_{rel} = 2.06 \sigma^* - 4.11$  [ $k_{rel}$ (methyl dichloroacetate) = 1; Section 7.1].

On the basis of the results obtained, the mode of reaction of the so-called benzonitrile-methylide 'dipole' is discussed and a model for the transition state of addition of ester-carbonyl groups is proposed that accounts for the observed regiospecificity and stereoselectivity.

**1. Einleitung.** – Im Laufe unserer Untersuchungen über die Photochemie von 2H-Azirinen [2–8] wurden vor einiger Zeit auch Cycloadditionen mit Estern auf-

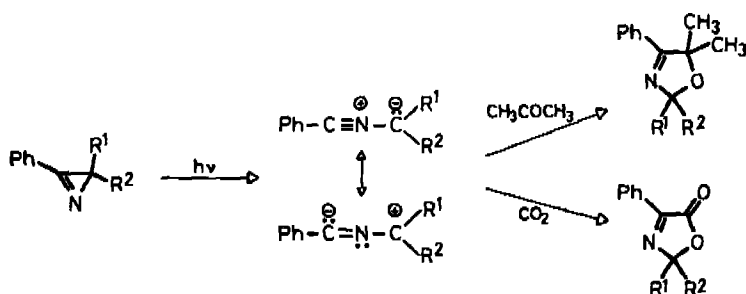
<sup>1)</sup> 39. Mitt. siehe [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation P. Gilgen, Universität Zürich 1975.

gefunden<sup>3)</sup>. Aus dieser Reihe sind in der Zwischenzeit die Ergebnisse der Tieftemperaturbestrahlungen von phenylierten 2*H*-Azirinen [4] und der Photolyse von 3-Benzyl-2*H*-azirin [5] mit Trifluoressigsäure-methylester publiziert worden. Im folgenden wird zusammenhängend über die Photoreaktionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit verschiedenen Carbonsäureestern berichtet.

3-Phenyl-2*H*-azirine gehen bekanntlich bei der Bestrahlung in Benzonitril-methylid-Dipole über, die schon bei tiefen Temperaturen [4] thermisch mit aktivierten C, C- und C, X- (X = N, O, S) Doppel- oder Dreifachbindungen in guter Ausbeute und im allgemeinen regiospezifisch zu fünfgliedrigen Heterocyclen abreagieren [2] [6-10]. Zwei mit der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang stehende Reaktionen, mit einem Keton und mit Kohlendioxid, sind im *Schema 1* wiedergegeben.

Schema 1



Benzonitril-methylid-Dipole reagieren nicht mit der Carbonylgruppe der Methyl-ester von Benzoesäure, Essigsäure oder deren Homologen<sup>4)</sup>, wohl aber mit Ester-carbonylgruppen, die durch elektronenanziehende Gruppen im Acyl- oder Alkyl-Teil «aktiviert» sind.

**2. Additionen an Ester, die im Acylteil aktiviert sind.** - Die Ergebnisse der Bestrahlungen von ca. 10<sup>-2</sup>M Lösungen der 3-Phenyl-2*H*-azirine in Benzol<sup>5)</sup> bei Gegenwart von 1,5-10 Mol-Äqu. der aktivierten Ester hinter Pyrex mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe<sup>6)</sup> bei 10-15° sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Als reaktivstes Dipolarophil erweist sich Trifluoressigsäure-methylester (TFEM) (75-85% isolierte Ausbeuten an Cycloaddukten<sup>7)</sup>). Das kristallisierte, photostabile Additionsprodukt **2** von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) mit TFEM absorbiert im IR. (vgl. Tab. 2) u. a. bei 1631 cm<sup>-1</sup> (Ar-C-N-) und 1195 sowie 1183 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>) [11].

<sup>3)</sup> Erstmals wurde über einige dieser Reaktionen am Symposium «Photochemie von Heterocyclen und ihre molekularbiologischen Aspekte», Mülheim/Ruhr, November 1972, vorgetragen (H.-J. H.).

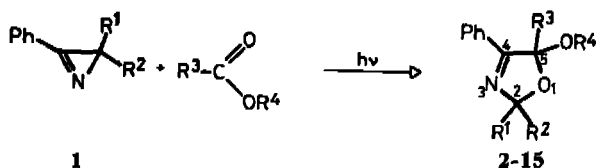
<sup>4)</sup> In diesen Fällen reagieren die Ausgangsazirine selbst als reaktivere Dipolarophile und es entstehen 4,5-Diphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-ene und deren Folgeprodukte [2a] [10a].

<sup>5)</sup> Die Reaktionen verlaufen mit gleich hohen Ausbeuten auch in nichtaromatischen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Hexan). Das gleiche gilt zweifellos auch für Acetonitril und Dioxan, obwohl hier keine direkten Ausbeutebestimmungen durchgeführt wurden.

<sup>6)</sup> Bestrahlungen mit 254-nm-Licht (Quecksilber-Niederdrucklampe) hinter Quarz ergaben die gleichen Resultate.

<sup>7)</sup> Bei einem analytischen Bestrahlungsversuch in Cyclohexan ergab die gas-chromatographische Untersuchung mit Pentadecan als internem Standard eine Ausbeute an **2** von 95%.

Tabelle 1. Photoreaktionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Estern, die im Acylteil aktiviert sind



- a**  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$     **d**  $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{H}$   
**b**  $R^1 = R^2 = \text{Ph}$     **e**  $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$   
**c**  $R^1 = R^2 = \text{H}$

Azirin	Ester	3-Oxazolin	3-Oxazolin				Aus- beute (%) <sup>a)</sup>
			R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	
<b>1a</b>	Trifluoressigsäure- methylester	<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82
<b>1a</b>	Difluoressigsäure- methylester	<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	72
<b>1a</b>	Fluoressigsäure- methylester	<b>4</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub>	74
<b>1a</b>	Trichloressigsäure- methylester	<b>5</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	73
<b>1a</b>	Dichloressigsäure- methylester	<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	70
<b>1a</b>	Chloressigsäure- methylester	<b>7</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	70
<b>1a</b>	Bromoessigsäure- methylester	<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>3</sub>	46
<b>1a</b>	Oxalsäure-dimethylester	<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66
<b>1a</b>	Trifluoressigsäure- äthylester	<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60
<b>1a</b>	Perfluorpropionsäure- äthylester	<b>11</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	27
<b>1b</b>	Trifluoressigsäure- methylester	<b>12</b>	Ph	Ph	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61
<b>1c<sup>b)</sup></b>	Trifluoressigsäure- methylester	<b>13</b>	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	36
<b>1d</b>	Trifluoressigsäure- methylester	<b>14</b>	Ph	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	77 <sup>c)</sup>
<b>1e<sup>d)</sup></b>	Trifluoressigsäure- methylester	<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80 <sup>e)</sup>

a) Isolierte Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Azirin.

b) *In situ* gebildet durch Bestrahlung von 1-Azido-1-phenyl-äthen.

c) *trans/cis*-Stereoisomerenmischung (1,7:1).

d) *In situ* gebildet durch Bestrahlung von 1-Azido-1-phenyl-propen.

e) *trans/cis*-Stereoisomerenmischung (1,5:1).

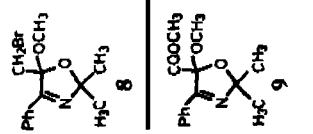
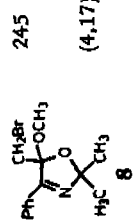


3,67 }  
 3,52 } AB, J = 11  
 (CH<sub>2</sub>Br an C(5))

1,61; s }  
 1,59; s }  
 1,58 }  
 1,58 } s  
 (COOCH<sub>3</sub> an C(5))

3,25; s }  
 3,37; s }  
 8,1-7,8; m }  
 (2 H) }  
 7,5-7,2; m }  
 (3 H) }

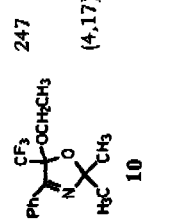
1640 (C=N) }  
 1585 (Phenyl) }  
 1505 (Phenyl) }  
 1758 (Ester) }  
 1640 (C=N) }  
 1580 (Phenyl) }  
 1500 (Phenyl) }



3,9-3,2; m<sup>b</sup> }  
 (AB mit FS) }  
 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) }  
 1,29; t, J = 7 }  
 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) }

8,15-7,9; m }  
 (2 H) }  
 7,5-7,2; m }  
 (3 H) }

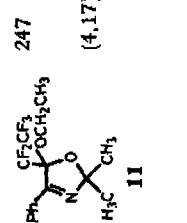
1632 (C=N) }  
 1580 (Phenyl) }  
 1497 (Phenyl) }  
 1198 (C-F) }  
 1183 (C-F) }



3,70 und 3,28<sup>b</sup> }  
 2 q; J = 7 }  
 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) }  
 1,28; t, J = 7 }  
 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) }

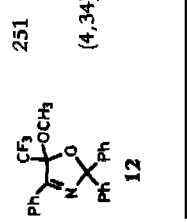
8,2-7,9; m }  
 (2 H) }  
 7,55-7,2; m }  
 (3 H) }

1630 (C=N) }  
 1580 (Phenyl) }  
 1498 (Phenyl) }  
 1225 (C-F) }  
 1200 (C-F) }



3,04; s }  
 8,25-8,0; m }  
 (2 H) }  
 7,7-7,0; m }  
 (13 H) }

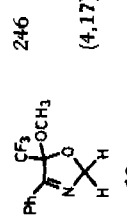
1640 (C=N) }  
 1585 (Phenyl) }  
 1500 (Phenyl) }  
 1195 (C-F) }  
 1182 (C-F) }



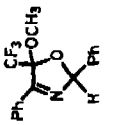
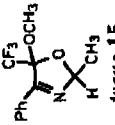
5,81 und 5,64 }  
 AB, J ≈ 13 }  
 (2 H) }

8,15-7,9; m }  
 (2 H) }  
 7,5-7,2; m }  
 (3 H) }

1635 (C=N) }  
 1585 (Phenyl) }  
 1503 (Phenyl) }  
 1202 (C-F) }  
 1192 (C-F) }



(Tabelle 2 Fortsetzung)

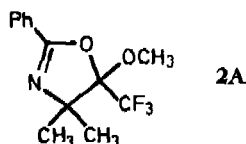
Verbindung	UV. (EtOH) $\lambda_{\max}$ nm (log $\epsilon$ )	IR. (CCl <sub>4</sub> ) cm <sup>-1</sup>	100-MHz-NMR. <sup>a)</sup> aromat. H	Methoxygruppe an C(5)	CH <sub>3</sub> bzw. H an C(2)	Seitenkette an C(5)
 <i>trans</i> -14	248	1629 (C=N)	8,15-7,9; <i>m</i> (2 H)	3,42; <i>s</i>	6,93; verbreitertes <i>s</i> (1 H)	
	(4,25)	1580 1496 (Phenyl)	7,6-7,2; <i>m</i> (8 H)			
<i>cis</i> -14	250	1629 (C=N)	8,25-8,05; <i>m</i> (2 H)	3,15; <i>s</i>	6,72; <i>s</i> (1 H)	
	(4,26)	1580 (Phenyl) 1496	7,6-7,2; <i>m</i> (8 H)			
 <i>trans</i> -15	246	1630 (C=N)	8,2-7,9; <i>m</i> (2 H)	3,29; <i>s</i>	6,07; <i>q</i> mit FS, <i>J</i> = 6 (1 H)	
	(4,19)	1580 (Phenyl) 1495	7,6-7,25; <i>m</i> (3 H)		1,53; <i>d</i> <i>J</i> = 6 (3 H)	
<i>cis</i> -15	247	1628 (C=N)	8,2-7,9; <i>m</i> (2 H)	3,31; <i>s</i>	5,81; <i>q</i> <i>J</i> = 6 (1 H)	
	(4,18)	1580 (Phenyl) 1496	7,5-7,2; <i>m</i> (3 H)		1,59; <i>d</i> <i>J</i> = 6 (3 H)	

<sup>a)</sup> NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub>: Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Kopplungskonstanten in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *gi* = Quintett und *m* = Multiplett; FS = Feinstruktur; AB = AB-System mit berechneten Werten für die chemischen Verschiebungen von H<sub>4</sub> und H<sub>B</sub>.

<sup>b)</sup> Athoxygruppe an C(5).

Im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ )<sup>8)</sup> von **2** erscheinen die Signale der aromatischen Protonen als zwei *m* bei 8,0 (2 ortho-ständige Protonen des Phenylrestes) und 7,4 ppm (3 arom. Protonen) (vgl. [6]). Die Methoxygruppe an C(5) absorbiert bei 3,35 ppm, die beiden Methylgruppen an C(2) jeweils als *s* bei 1,64 bzw. 1,58 ppm (Tab. 2). Die beiden letzten Werte stimmen mit denjenigen für die Absorption der Methylgruppen in 2,2-Dimethyl-3-oxazolinin [6] gut überein. Das Massenspektrum weist neben  $M^+$  und  $(M - \text{OCH}_3)^+$  die für 2,2-Dimethyl-3-oxazolin charakteristischen Pike für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}^+$  auf [6].

Aufgrund dieser Daten kommen für das Photoadditionsprodukt die alternativen Strukturen **2** bzw. **2A** in Frage. Eine Entscheidung lässt sich mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrums<sup>9)</sup> treffen: C(2) absorbiert bei 109,25 ppm, in guter Übereinstimmung mit andern 3-Oxazolinin [7] [8] (Tab. 3). In 2-Oxazolinin<sup>10)</sup> müsste das entsprechende C-Atom (C(4)) bei höherem Feld absorbieren.



Die Addition des aus dem Azirin **1a** gebildeten Dipols an die «aktivierte» Estergruppe erfolgt somit mit der gleichen Regiospezifität wie die Addition an die Carbonylgruppe von Aldehyden, Ketonen und Kohlendioxid.

Bei der Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1d**) in Gegenwart von TFEM resultierte in 77% isolierter Ausbeute ein Gemisch von *trans*-**14** und *cis*-**14** im Verhältnis 1,7:1 (GC.-Evidenz). Die Stereoisomeren wurden weder durch Erhitzen auf 140° noch durch Bestrahlung mit 290–350-nm-Licht ineinander umgewandelt. Das Verhältnis der beiden Stereoisomeren ist daher unabhängig von der Bestrahlungsdauer sowie auch von der Konzentration an TFEM (1,1 bzw. 10 Mol-Äqu.). Wurde **1d** in Gegenwart von TFEM in einer Rigisolve<sup>11)</sup>-Matrix bei –190° bestrahlt und dann die Matrix aufgetaut (ca. –165°), so resultierten die beiden Stereoisomeren *trans*-**14** und *cis*-**14** im Verhältnis von 1,13:1 [4], das etwas verschieden ist von dem bei 15° beobachteten. Die 3-Oxazolin-Struktur<sup>10)</sup> der beiden Stereoisomeren folgt aus den IR.-Banden ( $\text{CCl}_4$ ) bei 1629  $\text{cm}^{-1}$  und den  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten (Tab. 3). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum zeigen die C-Atome beider Stereoisomeren sehr ähnliche chemische Verschiebungen wie die entsprechenden C-Atome des 3-Oxazolinin **2**.

Mit der gleichen Regiospezifität wie die Photoaddition von **1a** und **1d** verläuft auch die Photoreaktion von 2,2,3-Triphenyl- (**1b**), 3-Phenyl- (**1c**) sowie 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1e**) mit TFEM zu den entsprechenden Addukten **12**, **13** bzw. **15** (Tab. 1–3). Die Ausbeuten liegen zwischen 36 und 80%. 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1e**) ergibt ebenfalls ein Stereoisomerengemisch (*trans*, *cis*-Verhältnis 1,5:1).

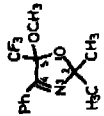
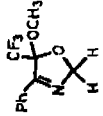
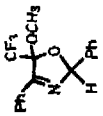
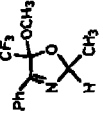
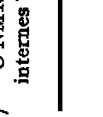

<sup>8)</sup> Siehe Fussnote <sup>a)</sup>, Tab. 2.

<sup>9)</sup> Siehe Fussnote <sup>a)</sup>, Tab. 3.

<sup>10)</sup> 2- bzw. 3-Oxazolin bezeichnet nach IUPAC-Regeln das  $\Delta^2$ - bzw.  $\Delta^3$ -1,3-Oxazolin (vgl. **2A**).

<sup>11)</sup> 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3.

Tabelle 3.  $^{13}\text{C}$ -N.M.R.-Spektren der 3-Oxaroline 2, 13, 14 und 15<sup>a)</sup>

Verbindung	C(4)	C(2)	aromat. C	C(5)	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> an C(2)
<b>2</b> 	159,37	109,25	132,00-127,31	115,88	109,51 <i>q, J(CF) = 34,3</i>	51,33	27,30
<b>13</b> 	161,47	94,85	132,15-127,29	115,91	109,14 <i>q, J(CF) = 34,2</i>	50,98	-
<i>trans</i> - <b>14</b> 	161,81	105,93	136,93-126,70	115,66	109,50 <i>q, J(CF) = 34,9</i>	51,26	-
<i>cis</i> - <b>14</b> 	162,39	103,82	137,46-126,79	116,09	109,73 <i>q, J(CF) = 34,6</i>	51,84	-
<i>trans</i> - <b>15</b> 	161,03	101,17	132,32-127,52	116,10	109,70 <i>q, J(CF) = 33,8</i>	51,22	20,95
<i>cis</i> - <b>15</b> 	160,72	103,04	132,03-126,97	115,60	109,10 <i>q, J(CF) = 34,4</i>	50,87	21,25

<sup>a)</sup>  $^{13}\text{C}$ -N.M.R.-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS = 0.



Durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie gelang es, die Stereoisomeren *trans*-**14** und *cis*-**14** sowie *trans*-**15** und *cis*-**15** in reiner Form zu erhalten. Die Konfigurationszuordnung basiert auf einem  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich (Tab. 2). In allen erwähnten 3-Oxazolinen absorbieren die  $\text{OCH}_3$ -Protonen im Bereich 3,3–3,4 ppm, wenn an C(2) in *cis*-Anordnung ein H-Atom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe steht (vgl. NMR-Spektren von **2**, **13**, *trans*- und *cis*-**15**). Beim 5-Methoxy-2,2,4-triphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**12**), in dem ein Phenylkern an C(2) in *cis*-Stellung zur  $\text{OCH}_3$ -Gruppe steht, absorbiert letztere infolge Abschirmung durch die *cis*-ständige Phenylgruppe bei 3,04 ppm, also bei höherem Feld ( $\Delta\delta = 0,3$  ppm). Aufgrund dieser Daten ist dem 5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**14**) mit  $\text{OCH}_3$ -Absorption bei 3,42 ppm die *trans*-Konfiguration (*trans*-**14**), dem Stereoisomeren mit  $\text{OCH}_3$ -Absorption bei 3,15 ppm die *cis*-Konfiguration zuzuschreiben. Es ist auch zu erwarten, dass eine zu H an C(2) *cis*-ständige  $\text{OCH}_3$ -Gruppe eine Verschiebung der Absorption dieses Protons nach tieferem Feld bewirkt. Entsprechend absorbiert H an C(2) von *trans*-**14** bei 6,93 ppm, von *cis*-**14** bei 6,72 ppm ( $\Delta\delta = 0,21$  ppm). Die Protonen an C(2) von 5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-3-oxazolin und von *trans*- und *cis*-5-Methyl-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin absorbieren im Bereich von 6,6–6,7 ppm [7] [12]; eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe an C(5) scheint somit in den genannten 3-Oxazolinen keinen signifikanten Effekt auf die chemische Verschiebung von H an C(2) auszuüben. Dem 5-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**15**) mit einer Absorption von H an C(2) bei 6,07 ppm ist somit die *trans*-, dem andern Isomeren mit H an C(2) bei 5,81 ppm ( $\Delta\delta = 0,26$  ppm) die *cis*-Konfiguration zuzuteilen. Es sei vermerkt, dass in den 3-Oxazolinen *trans*-**14** und *trans*-**15**, in denen H an C(2) *trans*-ständig zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe an C(5) ist, eine Feinaufspaltung bzw. Signalverbreiterung der Absorption des Methinprotons beobachtet wird. Erwartungsgemäss wird im 3-Oxazolin **13** diese Feinaufspaltung von dem bei tieferem Feld (5,81 ppm) absorbierenden Methylenproton an C(2) gezeigt.

Die dem *trans*-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (*trans*-**14**) zugeordnete Konstitution und Konfiguration wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen (siehe Abschnitt 5).

Nicht nur die Carbonylgruppe von TFEM sondern auch diejenige der weniger «aktivierten» (vgl. Abschnitt 7)  $\alpha$ -Monohalogen- und  $\alpha$ -Dihalogen-carbonsäuremethylester ist befähigt, sich an photochemisch aus **1a** erzeugtes Benzonitril-isopropylid (**22**)<sup>12)</sup> zu addieren (s. Tab. 1). Die präparativen Ausbeuten bewegen sich zwischen 45 und 75%. Auch eine Carbonylgruppe von Oxalsäure-dimethylester reagiert mit Benzonitril-isopropylid unter Ausbildung des 3-Oxazolins **9** (66%, Tab. 1). Die Äthylester von im Acylteil «aktivierten» Carbonsäuren gehen mit Benzonitril-isopropylid ebenfalls Cycloadditionen ein, wenn auch anscheinend mit schlechterer präparativer Ausbeute (vgl. die Bildung der 3-Oxazoline **11** und **12**, Tab. 1).

Die Übereinstimmung der spektralen Daten der Addukte **3–11** mit denjenigen des 5-Methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolins (**2**) zeigt die 3-Oxazolin-Natur der Additionsprodukte an. Das Auftreten von 2-Oxazolinen wurde in keinem Fall beobachtet.

<sup>12)</sup> Streng genommen ist nach den IUPAC-Nomenklaturregeln die Bezeichnung «ylid» nicht auf die im Schema 2 angegebene Formulierung von **22** anwendbar, sondern nur auf deren mesomere Form mit negativer Ladung auf dem «ylid»-Kohlenstoffatom (vgl. Schema 1).

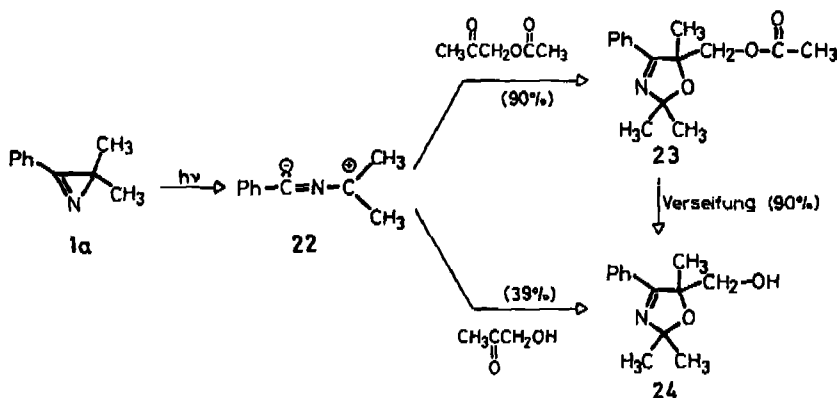
**3. Additionen an Ester, die im Alkylteil aktiviert sind.** - Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, reagieren Essigsäure-2',2',2'-trifluoräthylester und Caprylsäure-2',2',2'-trifluoräthylester mit Benzonitril-isopropylid (**22**) in mässigen präparativen Ausbeuten zu den entsprechenden 3-Oxazolin **16** und **18**. Durch die Behandlung des 5-Trifluoräthoxy-3-oxazolins **16** mit 0,1N methanolischer Salzsäure bei 25° lässt sich dieses quantitativ in 5-Methoxy-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**17**) überführen. Diese Umacetalisierung führt somit zu demjenigen Produkt, das formal einer Addition von **22** an Essigsäure-methylester entspricht. Auch Essigsäure-phenylester und -vinylester reagieren mit **22**, wobei die 3-Oxazoline **19** bzw. **20** resultieren (Tab. 4). An Essigsäure-propargylester addiert sich Benzonitril-isopropylid (**22**) nur relativ langsam (Ausbeute an 3-Oxazolin **21**: 18%), denn auch bei 5fach molarem Überschuss des Esters tritt als zweites Produkt 2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en [12] [13] auf. Die Estercarbonylgruppe des Propargylesters besitzt demnach eine ähnliche «Dipolarophilie» wie die Imingruppierung in 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**)<sup>13</sup>. Im 1-Acetoxypropanon reagiert nur die Keto-carbonylgruppe unter Bildung des 3-Oxazolins **23** (93% Ausbeute; Schema 2).

Tabellc 4. Photoreaktionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**) mit Estern, die im Alkylteil aktiviert sind

Ester	3-Oxazolin	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>		Ausbeute (%) <sup>a)</sup>
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
Essigsäure-2',2',2'-trifluoräthylester	<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	65
Caprylsäure-2',2',2'-trifluoräthylester	<b>18</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	37
Essigsäure-phenylester	<b>19</b>	CH <sub>3</sub>	Ph	34
Essigsäure-vinylester	<b>20</b>	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	25
Essigsäure-propargylester	<b>21</b>	CH <sub>3</sub>	C≡CH	19

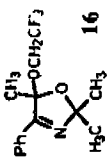
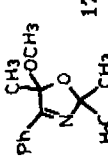
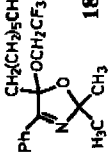
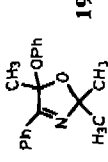
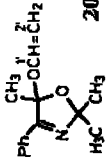
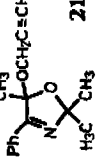
a) Siehe Fussnote a), Tab. 1.

Schema 2



<sup>13)</sup> Versuche mit Carbonsäure-allylestern wurden bisher nicht ausgeführt.

Tabelle 5. Spektrale Daten der 3-Oxazoline 17-21

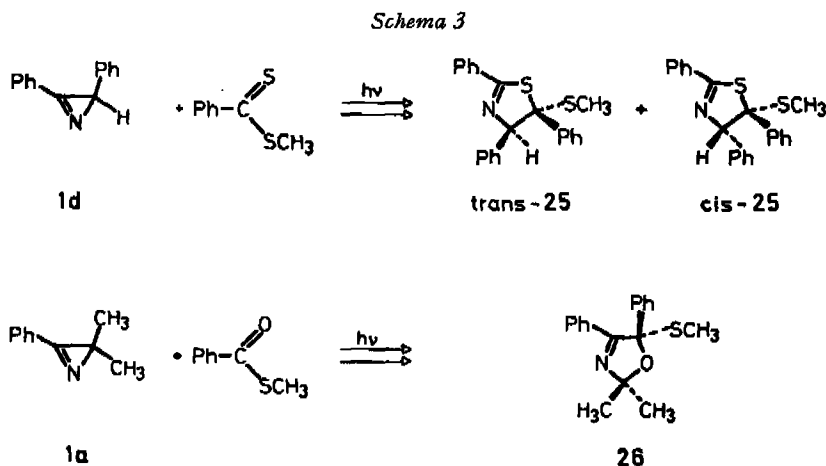
Verbindung	UV. (EtOH) $\lambda_{max}$ nm (log $\epsilon$ )	IR. (CCl <sub>4</sub> ) cm <sup>-1</sup>	aromat. H	100 MHz-NMR. <sup>a)</sup> CH <sub>3</sub> an C(2)	Seitenketten an C(5)
	245 (4,15)	1630 (C=N) 1579 (Phenyl) 1495 (Phenyl)	8,15-7,9; m (2 H) 7,5-7,2; m (3 H)	1,54; s 1,47; s	4,08-3,32; AB-Teil eines ABX <sub>8</sub> -Systems, J(H,H) = 11 J(H <sub>A</sub> F) = J(H <sub>B</sub> F) = 8,5 (CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )
	245 (4,15)	1635 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 (Phenyl)	8,25-7,95; m (2 H) 7,5-7,25; m (3 H)	1,55; s <sup>b)</sup> 1,46; s	3,14; s (OCH <sub>3</sub> )
	244 (4,16)	1633 (C=N) 1580 (Phenyl) 1500 (Phenyl) 1285 (C-F) 1168 (C-F)	8,15-7,85; m (2 H) 7,5-7,2; m (3 H)	1,56; s <sup>c)</sup> 1,51; s	4,12-3,36; AB-Teil eines ABX <sub>8</sub> -Systems, J(H,H) = 11 J(H <sub>A</sub> F) = J(H <sub>B</sub> F) = 8,5 (CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) 0,84; t-artiges m (CH <sub>3</sub> )
	244 (4,19)	1640 (C=N) 1600 1583 (Phenyl) 1496	8,25-7,95; m (2 H) 7,55-6,8; m (8 H)	1,44; s <sup>b)</sup> 1,08; s	- 1,73; s <sup>b)</sup> (CH <sub>3</sub> )
	245 (4,15)	1640 <sup>d)</sup> (C=N) (C=C) 1580 (Phenyl) 1498 (Phenyl)	8,05-7,85; m (2 H) 7,45-7,0; m (3 H)	1,53; s <sup>b)</sup> 1,48; s	6,32; d x d, J (trans) = 14, J (cis) = 6 (H an C(1')) 4,50; d x d, J (trans) = 14, J (gem) = 1 (H an C(2')) 4,12; d x d, J (cis) = 6, J (gem) - (H an C(2'))
	245 (4,11)	3320 (≡CH) 1638 (C=N) 1582 (Phenyl) 1500 (Phenyl)	8,1-7,8; m (2 H) 7,5-7,0; m (3 H)	1,50; s <sup>b)</sup> 1,41; s	4,07 und 3,81; AB-Teil eines ABX-Systems J (gem) = 15, J (1',3') = 3 (CH <sub>2</sub> C≡CH) 2,12; t, J (1',3') = 3 (CH <sub>2</sub> C≡CH)

a) S. Fussnote a) in Tab. 2; b) Die Methylsignale konnten nicht mit Sicherheit zugeordnet werden; c) Gesamtintegral von 2,5-1,0 ppm: 18 H; d) IR.-Spektrum als Film aufgenommen.

Verseifung von **23** ergab den Alkohol **24**, der – in allerdings wesentlich schlechterer Ausbeute – auch bei der Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von 1-Hydroxypropanon entstand (*Schema 2*). Die geringe Ausbeute bei der direkten photolytischen Herstellung von **24** ist vermutlich auf eine konkurrierende Reaktion der Hydroxylgruppe des 1-Hydroxypropanons mit **22** zurückzuführen; nach *Padwa & Smolanoff* [14] liefern Benzonitril-methylide mit Alkoholen die sehr hydrolyse-empfindlichen Benzaldehyd-alkoxymethylimine.

Die Konstitution der in Tab. 4 aufgeführten 3-Oxazoline basiert wiederum auf ihren spektralen Daten und Analysen (Tab. 5 und exper. Teil).

**4. Versuche mit weiteren Estern.** – Nach *Padwa et al.* [12] gibt die Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1d**) mit äquimolaren Mengen von Dithiobenzoessäure-methylester ein 1:1,5-Gemisch von *trans*- und *cis*-5-Methylthio-2,4,5-triphenyl-2-thiazolin<sup>10</sup> (*trans*-**25**, *cis*-**25**; *Schema 3*).

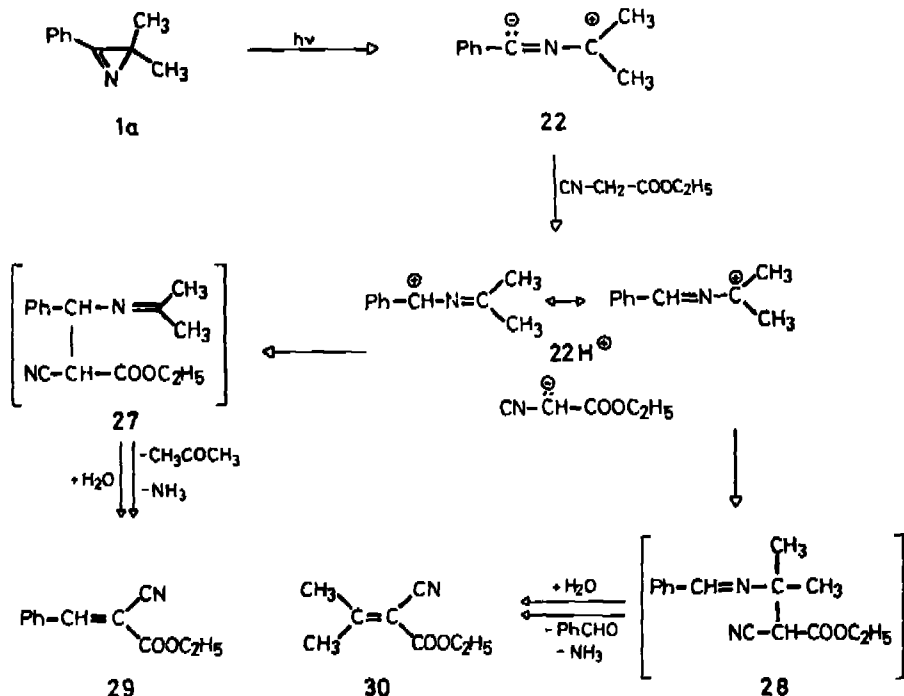


Die Additionsrichtung der Thiocarbonylgruppe des Dithiobenzoessäure-methylesters ist demnach umgekehrt wie diejenige der Carbonylgruppe von «aktivierten» Estern und auch von Thiobenzoessäure-S-methylester mit dem aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) erzeugten Dipol **22**. Die Konstitution des in 18% Ausbeute isolierten Adduktes **26** (*Schema 3*) lässt sich aus den spektralen Daten nicht mit Sicherheit ableiten. Säurekatalysierte Hydrolyse gab in quantitativer Ausbeute Benzil, woraus sich die 3-Oxazolin-Struktur **26** für das Additionsprodukt ergibt<sup>14</sup>).

Cyanessigsäure-äthylester reagiert als CH-saure Verbindung mit Benzonitril-isopropylid (**22**) (*Schema 4*). Protonierung des Dipols durch den Ester liefert das 2-Azaallyl-Kation **22H**<sup>+</sup>, das mit dem Anion des Cyanessigsäure-äthylesters zu den (nicht gefassten) Zwischenprodukten **27** bzw. **28** reagiert. Letztere geben bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse der Imingruppierungen, gefolgt von  $\beta$ -Elimination von Ammoniak,  $\alpha$ -Cyanozimtsäure-äthylester (**29**) bzw. Isopropylidencyanessigsäure-

<sup>14</sup>) Mit 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1d**) liess sich unter analogen Bestrahlungsbedingungen mit Thiobenzoessäure-S-methylester bisher kein definiertes Produkt erhalten.

Schema 4



äthylester (30) in Ausbeuten von je ca. 30%. Eine zu 22H<sup>+</sup> → 29 analoge Reaktion ist schon früher bei der Photolyse von 1a in Gegenwart von Acetessigester, Malondinitril und Trifluoracetamid beobachtet worden [7].

**5. Kristallstrukturbestimmung von *trans*-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (*trans*-14).** - 5.1. *Kristalldaten.* Formel C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Formelgewicht 321,298; Kristallsystem monoklin, Gittertyp primitiv, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*; Zellkonstanten (Å und Grad): *a* = 8,216 ± 0,004, *b* = 9,426 ± 0,004, *c* = 21,283 ± 0,008, α = 90,00°, β = 111,65° ± 0,03°, γ = 90,00°; berechnete Dichte: 1,39 g/cm<sup>3</sup> (gemessen: 1,38 g/cm<sup>3</sup>); die Elementarzelle von 1531,97 Å<sup>3</sup> enthält 4 Molekeln; Kristalle farblos.

5.2. *Diffraktometerdaten.* Die zur Strukturbestimmung notwendigen Beugungsintensitäten wurden mit einem *Hilger & Watts* γ 290/PDP 8 Vierkreisdiffraktometer gemessen. Scan ω/2θ, Messbereich 0-26, 0°, Strahlung Molybdän K<sub>α</sub>.

5.3. *Bestimmung der Struktur.* Anzahl gemessener Reflexe 3016; Anzahl als beobachtet angenommene Reflexe 2275. Ein Reflex wird als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser ist als das 2,00fache der Standardabweichung. Die Phasenbestimmung wurde mit Hilfe einer direkten Methode und Tangensformelverfeinerung durchgeführt. Es wurde das Computer-Programm MULTAN [15] verwendet. Der Satz mit dem besten *R*-Wert (*R*(Karle) = 29%) führte mit einer *Fourier*-Berechnung zur Struktur. Die Verfeinerung der Atomparameter wurde mit Block-diagonalen «kleinsten Quadraten» durchgeführt. Nach 14 Cyclen beträgt der *R*-Wert 4,10%.

Die Parameter der schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert. Die berechneten Parameter der Wasserstoffatome wurden in den letzten beiden Cyclen der «kleinsten-Quadrat»-Verfeinerung als konstante Grösse mitgeführt. Sie konnten in einer *Fourier*-Berechnung ohne weiteres identifiziert werden.

## 5.4. Resultate

Tabelle 6. *Koordinaten der Atome (Standardabweichungen  $\times 10000$ ) und Isotrope Temperaturfaktoren*

Atom	X	Y	Z	B
F(1)	0.0219 (2)	0.9043 (1)	0.0632 (1)	a)
F(2)	0.0274 (2)	0.8159 (2)	0.1566 (1)	a)
F(3)	0.0973 (2)	0.6880 (2)	0.0876 (1)	a)
O(1)	-0.3046 (2)	0.8624 (2)	0.0610 (1)	a)
C(2)	-0.4365 (3)	0.8173 (2)	0.0872 (1)	a)
N(3)	-0.3990 (2)	0.6705 (2)	0.1073 (1)	a)
C(4)	-0.2676 (3)	0.6295 (2)	0.0943 (1)	a)
C(5)	-0.2044 (3)	0.7447 (2)	0.0577 (1)	a)
C(6)	-0.4348 (3)	0.9090 (2)	0.1456 (1)	a)
C(7)	-0.5688 (3)	1.0051 (3)	0.1367 (1)	a)
C(8)	-0.5715 (4)	1.0844 (3)	0.1917 (2)	a)
C(9)	-0.4428 (4)	1.0684 (3)	0.2542 (1)	a)
C(10)	-0.3082 (4)	0.9739 (3)	0.2630 (1)	a)
C(11)	-0.3046 (3)	0.8944 (2)	0.2090 (1)	a)
C(12)	-0.1961 (3)	0.4845 (2)	0.1105 (1)	a)
C(13)	-0.2148 (3)	0.4151 (2)	0.1654 (1)	a)
C(14)	-0.1619 (3)	0.2763 (2)	0.1799 (1)	a)
C(15)	-0.0902 (3)	0.2041 (2)	0.1398 (1)	a)
C(16)	-0.0694 (4)	0.2724 (3)	0.0857 (1)	a)
C(17)	-0.1215 (3)	0.4122 (2)	0.0711 (1)	a)
C(18)	-0.0122 (3)	0.7880 (2)	0.0916 (1)	a)
O(19)	-0.2202 (2)	0.7096 (2)	-0.0079 (1)	a)
C(20)	-0.3920 (4)	0.6635 (3)	-0.0514 (1)	a)
H-C(2)	-0.5552	0.8232	0.0498	6.0
H-C(7)	-0.6643	1.0182	0.0906	6.0
H-C(8)	-0.6671	1.1554	0.1858	6.0
H-C(9)	-0.4472	1.1249	0.2935	6.0
H-C(10)	-0.2135	0.9627	0.3089	6.0
H-C(11)	-0.2072	0.8247	0.2155	6.0
H-C(13)	-0.2672	0.4678	0.1945	6.0
H-C(14)	-0.1751	0.2278	0.2199	6.0
H-C(15)	-0.0531	0.1020	0.1500	6.0
H-C(16)	-0.0144	0.2206	0.0569	6.0
H-C(17)	-0.1095	0.4611	0.0310	6.0
H(1)-C(20)	-0.4798	0.7398	-0.0559	6.0
H(2)-C(20)	-0.3914	0.6404	-0.0975	6.0
H(3)-C(20)	-0.4256	0.5761	-0.0322	6.0

a) Anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 7).

Tabelle 7. Anisotrope Temperaturfaktoren

$$T = \exp - (B_{11}H^2 + B_{22}K^2 + B_{33}L^2 + B_{23}KL + B_{13}HL + B_{12}HK)$$

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{23}$	$B_{13}$	$B_{12}$
F(1)	0.0266	0.0153	0.0042	0.0005	0.0091	-0.0172
F(2)	0.0255	0.0232	0.0024	-0.0030	0.0048	-0.0133
F(3)	0.0210	0.0173	0.0045	-0.0010	0.0084	-0.0028
O(1)	0.0220	0.0109	0.0032	0.0011	0.0077	-0.0030
C(2)	0.0178	0.0114	0.0032	0.0003	0.0058	-0.0032
N(3)	0.0196	0.0105	0.0031	-0.0009	0.0073	-0.0057
C(4)	0.0189	0.0104	0.0023	-0.0010	0.0063	-0.0062
C(5)	0.0200	0.0109	0.0023	-0.0004	0.0058	-0.0055
C(6)	0.0175	0.0102	0.0033	0.0006	0.0071	-0.0027
C(7)	0.0188	0.0138	0.0046	0.0006	0.0081	0.0022
C(8)	0.0243	0.0163	0.0061	-0.0017	0.0140	0.0059
C(9)	0.0302	0.0155	0.0047	-0.0027	0.0153	-0.0031
C(10)	0.0290	0.0149	0.0034	-0.0006	0.0094	-0.0028
C(11)	0.0235	0.0122	0.0034	0.0001	0.0074	0.0022
C(12)	0.0190	0.0105	0.0025	-0.0016	0.0064	-0.0060
C(13)	0.0209	0.0116	0.0025	-0.0005	0.0069	-0.0040
C(14)	0.0258	0.0122	0.0030	0.0008	0.0079	-0.0043
C(15)	0.0287	0.0112	0.0040	-0.0005	0.0099	-0.0006
C(16)	0.0327	0.0126	0.0041	-0.0020	0.0139	-0.0004
C(17)	0.0282	0.0124	0.0032	-0.0010	0.0118	-0.0042
C(18)	0.0210	0.0127	0.0028	-0.0008	0.0075	-0.0074
O(19)	0.0236	0.0152	0.0022	-0.0014	0.0065	-0.0120
C(20)	0.0275	0.0200	0.0025	-0.0019	0.0034	-0.0179

Tabelle 8. Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) (Standardabweichungen  $\times 1000$ )

Atome	Länge	Atome	Länge
O(1)-C(2)	1.453 (3)	O(1)-C(5)	1.398 (3)
C(2)-N(3)	1.448 (3)	C(2)-C(6)	1.510 (3)
N(3)-C(4)	1.270 (3)	C(4)-C(5)	1.535 (3)
C(4)-C(12)	1.477 (3)	C(5)-C(18)	1.530 (3)
C(5)-O(19)	1.393 (2)	C(6)-C(7)	1.383 (3)
C(6)-C(11)	1.384 (3)	C(7)-C(8)	1.397 (4)
C(8)-C(9)	1.369 (4)	C(9)-C(10)	1.378 (4)
C(10)-C(11)	1.383 (4)	C(12)-C(13)	1.395 (3)
C(12)-C(17)	1.387 (3)	C(13)-C(14)	1.377 (3)
C(14)-C(15)	1.383 (4)	C(15)-C(16)	1.383 (4)
C(16)-C(17)	1.386 (3)	C(18)-F(1)	1.331 (3)
C(18)-F(2)	1.324 (2)	C(18)-F(3)	1.328 (3)
O(19)-C(20)	1.440 (3)		

Tabelle 9. Bindungswinkel mit Standardabweichungen (Grad)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)-O(1)-C(5)	108.9 (0.2)	C(8)-C(9)-C(10)	119.8 (0.3)
O(1)-C(2)-N(3)	106.6 (0.2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0 (0.3)
O(1)-C(2)-C(6)	111.5 (0.2)	C(6)-C(11)-C(10)	120.7 (0.2)
N(3)-C(2)-C(6)	111.5 (0.2)	C(4)-C(12)-C(13)	118.2 (0.2)
C(2)-N(3)-C(4)	109.3 (0.2)	C(4)-C(12)-C(17)	122.6 (0.2)
N(3)-C(4)-C(5)	111.7 (0.2)	C(13)-C(12)-C(17)	119.1 (0.2)
N(3)-C(4)-C(12)	121.8 (0.2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.6 (0.2)
C(5)-C(4)-C(12)	126.4 (0.2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0 (0.2)
O(1)-C(5)-C(4)	102.7 (0.2)	C(14)-C(15)-C(16)	119.8 (0.2)
O(1)-C(5)-C(18)	106.8 (0.2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4 (0.2)
O(1)-C(5)-O(19)	113.6 (0.2)	C(12)-C(17)-C(16)	120.0 (0.2)
C(4)-C(5)-C(18)	115.6 (0.2)	C(5)-C(18)-F(1)	111.0 (0.2)
C(4)-C(5)-O(19)	114.6 (0.2)	C(5)-C(18)-F(2)	111.1 (0.2)
C(18)-C(5)-O(19)	103.6 (0.2)	C(5)-C(18)-F(3)	112.7 (0.2)
C(2)-C(6)-C(7)	119.7 (0.2)	F(1)-C(18)-F(2)	107.4 (0.2)
C(2)-C(6)-C(11)	120.9 (0.2)	F(1)-C(18)-F(3)	107.0 (0.2)
C(7)-C(6)-C(11)	119.3 (0.2)	F(2)-C(18)-F(3)	107.3 (0.2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.6 (0.2)	C(5)-C(19)-C(20)	115.0 (0.2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7 (0.3)		

Tabelle 10. Atomabstände ( $\text{\AA}$ ) und Gleichungen von Ebenen, RMS-Distanzen

Ebene 1 durch O(1), C(2), N(3), C(4), C(5).

O(1) – 0,047, C(2) 0,026, N(3) 0,008, C(4) – 0,035, C(5) 0,049.

RMS-Distanz der Atome von der Ebene = 0,0362. Gleichung der Ebene  $-0,3259 X - 0,2821 Y - 0,9023 Z = -2,3634$ .

Ebene 2 durch C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11).

C(6) – 0,004, C(7) 0,003, C(8) 0,001, C(9) – 0,005, C(10) 0,004, C(11) 0,0.

RMS-Distanz der Atome von der Ebene = 0,0032. Gleichung der Ebene  $0,6611 X + 0,7176 Y - 0,2190 Z = 2,4047$ .

5.5. *Diskussion der Molekelstruktur.* Die Konfiguration der Molekel ist durch die Atomparameter in Tab. 6 und die Figur 1 mit der willkürlich gewählten Atomnumerierung definiert. Die Stereoprojektion (Fig. 2) zeigt die Geometrie der Molekel. Der Oxazolinring ist, wie die Berechnung einer «besten Ebene» zeigt, nahezu planar (Tab. 10). Die grösste Abweichung zeigen O(1) und C(5) mit je 0,05 Å. Der Diederwinkel zwischen der Phenylgruppe an C(2) (Tab. 10, Ebene 2) und der Fünfringebene (Tab. 10, Ebene 1) beträgt 77,3°.

Der Torsionswinkel [16] N(3) (C(2), C(6)) C(11) beträgt 43,8°. Die Phenylgruppe an C(4) ist, wie der Torsionswinkel N(3) C(4), C(12)) C(13) = –29,1° zeigt, aus der Oxazolinringebene gedreht. Die Orientierung der CF<sub>3</sub>-Gruppe wird in einer Newman-Projektion veranschaulicht (Fig. 3). Diese Projektion zeigt die «staggered» Konfiguration der entsprechenden Atome. Die Lage der Methoxygruppe ist durch den Torsions-



winkel C(18) (C(5), C(19)) C(20) von  $+179,7^\circ$  gegeben. Die Methoxygruppe ist aus sterischen Gründen von der  $\text{CF}_3$ -Gruppe weggedreht.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel (Tab. 7 und 8) zeigen die zu erwartenden Werte. Die kurze N(3)-C(4)-Bindungslänge von  $1,27 \text{ \AA}$  verrät den ausgeprägten Doppelbindungscharakter dieser Bindung.

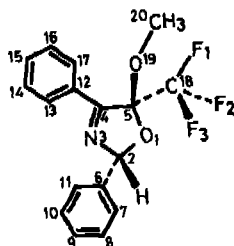


Fig. 1. *trans*-14

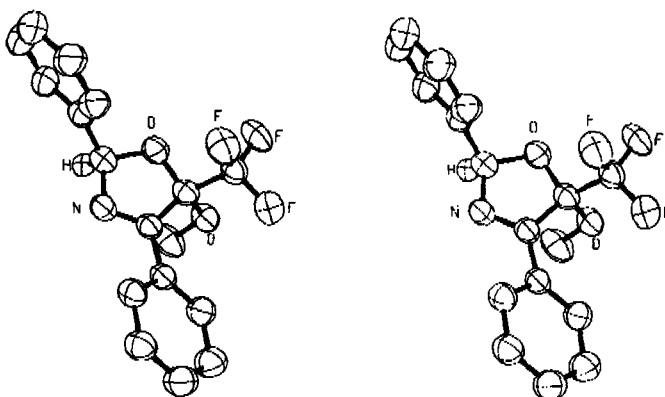


Fig. 2. Stereoprojektion von *trans*-14

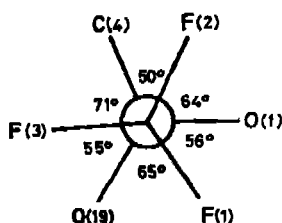


Fig. 3. Newman-Projektion entlang C(18)-C(5)

**6. Relative Additions-geschwindigkeiten von Methylestern an Benzonitril-isopropylid (22).** - Zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten wurden jeweils zwei Ester mit ähnlicher Dipolarophil-Reaktivität verglichen.

Zu einer Lösung von *ca.* 30 mg 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (1a) in 15 ml Benzol ( $c \approx 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde je die 5fach molare Menge beider Ester eingewogen und in einer 'Merry-go-round'-Apparatur jeweils zwei Proben in Pyrex-Gefässen mit einer Philips HPK-125-Lampe bestrahlt. Alle 15-30 Min. wurden Proben entnommen und aus den gas-chromatographisch an Glaskapillarkolonnen [17] ermittelten Verhältnissen der gebildeten Additionsprodukte die relative Reaktivität der einzelnen Ester als Dipolarophile gegenüber Benzonitril-isopropylid (22) bestimmt.

Tabelle 11. *Relative Additionseschwindigkeiten von Methylestern an Benzonitril-isobrovyldid (22)*

Methylester (R-COOCH <sub>3</sub> )	$k_{rel}$	$\log k_{rel}$
R = CF <sub>3</sub>	$2,27 \times 10^8$	2,36
CHF <sub>2</sub>	9,19	0,96
CCl <sub>3</sub>	4,89	0,69
COOCH <sub>3</sub>	1,35 <sup>a)</sup>	0,13
CHCl <sub>2</sub>	1	0
CH <sub>2</sub> Br	$1,08 \times 10^{-2}$	-1,97
CH <sub>2</sub> Cl	$1,00 \times 10^{-2}$	-2,00
CH <sub>2</sub> F	$5,80 \times 10^{-3}$	-2,24
Aceton	$7,60 \times 10^{-3}$	-2,12

a) Statistisch korrigiert.

**7. Diskussion.** - Die voranstehenden Versuche haben gezeigt, dass eine grosse Zahl von «aktivierten» Carbonsäureestern mit photochemisch aus 3-Phenyl-2*H*-azirinen erzeugten Benzonitril-methylid-Dipolen in regiospezifischer Weise zu 3-Oxazolinen reagieren. Bisher sind noch keine Reaktionen von Dipolen mit Carbonsäureestern als Dipolarophile beschrieben worden. Die 3-Oxazolin-Natur der Additionsprodukte ist nicht nur durch Abbauversuche (vgl. [6] [9]), sondern auch durch die Röntgen-Strukturanalyse des 3-Oxazolins *trans*-14 festgelegt. Dadurch sind auch die Zuordnungen in den <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren gesichert, die also ein wichtiges Hilfsmittel für die Konstitutionsmittlung von Produkten darstellen, welche aus der Umsetzung von Nitril-methyliden mit Dipolarophilen resultieren (vgl. [7] [8] [13]).

Mit Hilfe von «aktivierten» Estern lässt sich eine grosse Anzahl von 5-Alkoxy-3-oxazolinen in direkter Weise und guten Ausbeuten herstellen. 5-Alkoxy-3-oxazoline sind bisher nur in mässigen Ausbeuten durch Addition von Säurechloriden an Benzonitril-methylide und nachfolgende Alkohololyse erhalten worden [9].

Die «Aktivierung» der Carbonylgruppe der Ester kann vom Acyl- und Alkyl-Teil her erfolgen.

**7.1. Acylaktivierung.** Für eine solche Aktivierung ist die Einführung eines Halogenatoms in  $\alpha$ -Stellung ausreichend. Eine genügende Aktivierung der Estercarbonylgruppe wird auch durch eine direkte Verknüpfung mit einer weiteren Alkoxy-carbonylgruppe (Oxalsäure-dimethylester) erreicht. Acetessigester und Cyanessigester reagieren mit den Benzonitril-methyliden durch Übertragung eines Methylenprotons (s. *Schema 4* und [7]). Es stellt sich nun die Frage, ob die relativen Additionseschwindigkeiten der Ester an Benzonitril-isopropyldid (**22**, s. Tab. 11) sich mit einer messbaren Eigenschaft der Estercarbonylgruppe korrelieren lassen.

Keine brauchbare Korrelation ( $r = 0,88$ ) besteht zwischen der Frequenz der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen im IR.-Spektrum der Carbonsäureester und der relativen Additionseschwindigkeit<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> Manche Ester zeigen im IR.-Spektrum doppelte Carbonylbanden (vgl. [18]). Unabhängig davon, ob das arithmetische Mittel dieser Wellenzahlen, die niedrigen oder die höheren verwendet werden, ist die Korrelation schlecht. Für die Geschwindigkeit der Cycloaddition von Phenylazid an Alkene und Cycloalkone wurde mit der  $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Schwingung der verwendeten Olefine eine leidliche Korrelation ( $r = 0,94$ ) erhalten [19]. - Besser korreliert ( $r = 0,97$ ) hingegen ist die Acetolyseschwindigkeit von Arylsulfonaten ( $\text{RR}'\text{CHOSO}_2\text{Ar}$ ) und die IR.- $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Frequenz der entsprechenden Ketone ( $\text{RCOR}'$ ) [20]. Keine Korrelation wurde aber zwischen der Carbonylfrequenz von Ketonen und der Geschwindigkeit der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  in Isopropylalkohol gefunden [21].

In der Regel tritt die Addition um so rascher ein, je höher die Carbonylfrequenz ist; als untere Grenze kann *ca.* 1740  $\text{cm}^{-1}$  angegeben werden.

Eine brauchbare Korrelation ( $\log k_{\text{rel}} = -0,47 (\delta - 158) + 3,03$ ;  $r = 0,976$ ) besteht zwischen der relativen Additions geschwindigkeit von halogenierten Essigsäure-methylestern an Benzonitril-isopropylid (**22**) und der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzposition der Carbonylgruppe: je geringer die chemische Verschiebung des Carbonyl-C-Atoms ist, desto rascher verläuft die Reaktion. Dies stimmt auch für die in ihrer Reaktivität nahe beieinanderliegenden monohalogenierten Essigsäure-methylester. Die beschränkte Gültigkeit der obigen Beziehung folgt aber daraus, dass für Oxalsäure-dimethylester ein  $\log k_{\text{rel}}$  von 2,91 zu erwarten wäre, der gefundene Wert aber 0,130 beträgt. Die Methylester von Essigsäure, Benzoesäure und Acrylsäure müssten gemäss den  $\delta$ -Werten 170,7, 166,0 und 165,3 ppm  $\log k_{\text{rel}}$  von -2,93, -0,73 bzw. -0,40 aufweisen. Essigsäure- und Benzoesäure-methylester können aber unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht zur Addition mit Benzonitril-isopropylid (**22**) gebracht werden<sup>4</sup>). Bei der Bestrahlung des Azirins **1a** in Gegenwart von Fluoressigsäure-methylester ( $\log k_{\text{rel}} = -2,22$ ) entsteht, wie erwähnt, 5-Fluormethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**4**) in 74% isolierter Ausbeute; die Bildung eines Additionsproduktes des Dipols **22** mit dem Azirin **1a** konnte nicht nachgewiesen werden (DC.-Befund). Acrylsäure-methylester reagiert mit den Benzonitril-methylid-Dipolen offensichtlich nur unter Addition an die C,C-Doppelbindung [22].

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzpositionen der Carbonylgruppen stehen somit in keinem direkten Zusammenhang mit der Additionsneigung der Estercarbonylgruppen an Benzonitril-isopropylid (**22**). Dasselbe gilt auch für andere Carbonylverbindungen. So müssten 2,2,2-Trifluoräthylacetat ( $\delta = 169,9$

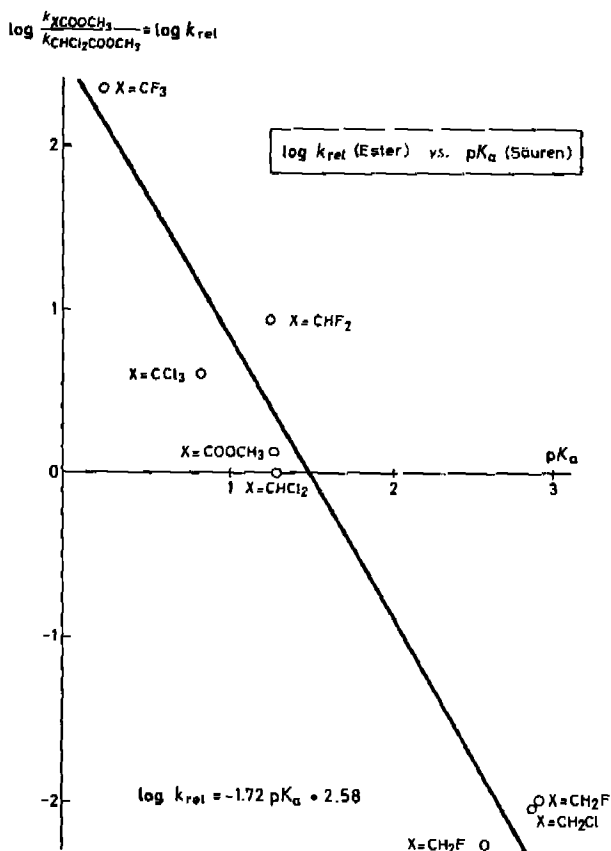


Fig. 4. Beziehung zwischen relativer Additions geschwindigkeit von Methylestern an Benzonitril-isopropylid (**22**) und den  $\text{pK}_a$ -Werten der den Estern zugrundeliegenden Carbonsäuren

ppm) und Aceton ( $\delta = 206,0$  ppm)  $\log k_{rel}$  von  $-2,56$  bzw.  $-19,5$  aufweisen, während die gefundenen Werte  $1,02$  bzw.  $-2,12$  betragen. Falls überhaupt ein Zusammenhang zwischen Additionsneigung und chemischer Verschiebung des Carbonsyl-C-Atoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum existiert, so müsste dieser komplexer Natur sein.

Eine vernünftige Korrelation ( $r = 0,969$ ) ergibt sich zwischen  $\log k_{rel}$  der Additionsreaktion und den  $pK_a$ -Werten [23] der den Methylestern zugrundeliegenden Säuren:  $\log k_{rel} = -1,72 pK_a + 2,58$  (Fig. 4). Diese Beziehung gilt nicht nur für halogenierte Essigsäure-methylester sondern auch für Oxalsäure-dimethylester. Nach dieser Beziehung müsste Essigsäure-methylester ( $pK_a$  der Essigsäure  $4,75$ )  $\log k_{rel} - 5,60$  und Benzoesäure-methylester ( $pK_a$  der Benzoesäure  $4,20$ )  $\log k_{rel} - 4,60$  aufweisen, d.h. diese Ester müssten sich, wenn überhaupt, etwa  $10^3$ mal langsamer an den Dipol **22** addieren als die monohalogenierten Essigsäure-methylester. Wie schon ausgeführt, könnten sie also nicht mit der Additions geschwindigkeit von **22** an 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**) konkurrieren. Man kann vermuten, dass Methylester von Carbonsäuren mit  $pK_a \leq 3,5$  mit dem Azirin **1a** um den Dipol **22** konkurrieren können<sup>16)</sup>. Brenztraubensäure-methylester ( $\nu$  (C=O, Ester) =  $1748 \text{ cm}^{-1}$  [24];  $pK_a$  der Säure =  $2,49$ ) reagiert mit Benzonitril-isopropylid (**22**) sowohl an der Ketogruppe als auch an der Estercarbonylgruppe, wobei der erste Additionsmodus bevorzugt ist [7]. Das mit der voranstehenden Korrelation abgeschätzte  $\log k_{rel}$  beträgt  $-1,7$ <sup>17)</sup>. Cyanameisensäure-äthylester (Oxalsäure-äthylester-nitril) ( $\nu$  (C=O, Methylester) =  $1757 \text{ cm}^{-1}$  [25]) bildet sowohl mit Benzonitril-isopropylid (**22**) als auch mit Benzonitril-benzylid bevorzugt 3-Oxazoline. Als Nebenprodukte entstehen die durch Addition der Dipole an die Nitrilgruppe hervorgehenden Imidazole [26]. Äthoxycarbonyl-diäthylphosphonat sowie Benzyloxycarbonyl-diäthylphosphonat addieren sich glatt mit der (C=O)-Gruppe an Benzonitril-methylid; in diesen Verbindungen liegt  $\nu$  (C=O) bei  $1720$  bzw.  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , also im Bereich der  $\nu$  (C=O)-Schwingung von Carbonsäureestern, die keine Additionsreaktionen eingehen.

Nach Taft gilt für die Ionisation aliphatischer Carbonsäure RCOOH (Wasser) die folgende Beziehung:  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - pK_a(\text{RCOOH}) = 1,721 \cdot \sigma^*$  ( $\sigma^*$ : polare Substituentenkonstante für die Substituenten R ( $\neq \text{CH}_3$ )) [27]. Diese Gleichung gilt für Carbonsäuren mit  $pK_a$  von  $2,8$ – $5$ , weniger gut für stärkere Säuren. Schätzt man für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe aufgrund der Additivitätsregel [28] ein  $\sigma^*$  von  $3,1$ <sup>18)</sup> ab, so ergibt sich für  $\log k_{rel}$  folgende Korrelation ( $r = 0,962$ ):  $\log k_{rel} = 2,06 \cdot \sigma^* - 4,11$ . Wegen Unsicherheiten in den Substituentenkonstanten für  $\text{CCl}_3$  und  $\text{CF}_3$  ist die Korrelation mit den  $pK_a$ -Werten vorzuziehen.

Die Korrelation von  $\log k_{rel}$  mit den  $pK_a$ -Werten der den Methylestern zugrundeliegenden Carbonsäuren bzw. mit den  $\sigma^*$ -Werten, sowie die Grösse von  $\rho = +2,06$ , zeigen, dass die Addition des Dipols an die Estercarbonylgruppe des Dipolarophils durch Elektronenakzeptoren in letzterem stark begünstigt wird.

<sup>16)</sup> Eine genauere Abgranzung wurde bisher nicht vorgenommen. Bei Acetessigsäure-äthylester ( $pK_a$  der Säure  $3,58$ ) konnte die Bildung eines Estercarbonyl-Adduktes nicht nachgewiesen werden [7].

<sup>17)</sup>  $\log k_{rel}$  für die Reaktion der Ketogruppe ist somit grösser als  $-1,7$  und auch grösser als  $\log k_{rel}$  für Aceton =  $-2,12$ . Dies ist zu erwarten, da die Äthoxycarbonylgruppe die benachbarte Ketogruppe für die Addition «aktiviert».

<sup>18)</sup>  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{F}} (+1,10) + \sigma^*_{\text{CHF}_2} (+2,05) = 3,15$ ;  $3/4 (2 \sigma^*_{\text{CHF}_2}) = 3,08$ ; Mittelwert  $3,1$ .

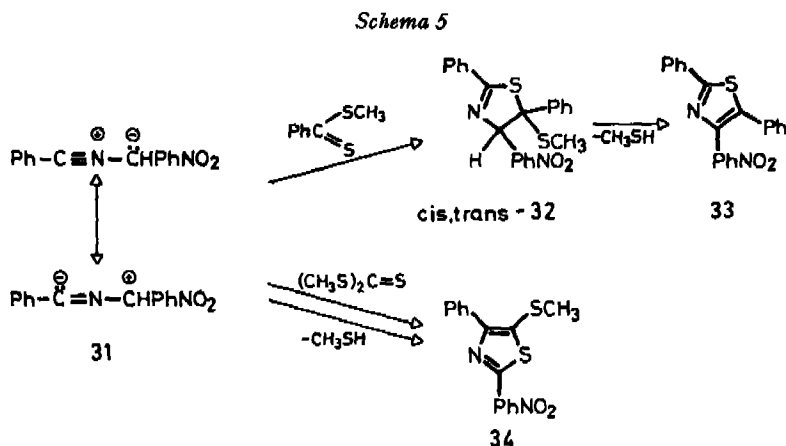
7.2. *Alkylaktivierung*. Wie unter Abschnitt 3 beschrieben, lässt sich eine Alkylaktivierung am besten durch Umwandlung der Carbonsäure in den 2,2,2-Trifluoräthylester erreichen; weniger «aktiv» scheinen Phenyl-, Vinyl- und Propargyl-ester zu sein. Es ist interessant, dass, wie bei den im Acylteil aktivierten Essigsäuremethylester-Derivaten, nur diejenigen Carbonsäureester «aktiv» zu sein scheinen, bei denen die IR- $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei Frequenzen  $\geq 1740 \text{ cm}^{-1}$  liegt (Essigsäure-phenylester  $1766 \text{ cm}^{-1}$  [29], Essigsäure-vinylester  $1762 \text{ cm}^{-1}$  [29], Essigsäure-2,2,2-trifluoräthylester  $1767 \text{ cm}^{-1}$ ).

Es ist von präparativer Bedeutung, dass offenbar auch im Acylteil nicht aktivierte Carbonsäuren in Form ihrer 2,2,2-Trifluoräthylester an Benzonitril-isopropylid (**22**) in mässiger bis guter Ausbeute zu 5-Trifluoräthoxy-3-oxazolin addiert werden können (Tab. 4). Da sich letztere mit methanolischer Salzsäure glatt zu den entsprechenden 5-Methoxy-3-oxazolin umacetalisieren lassen, können somit in indirekter Weise auch «nichtaktivierte» Carbonsäuremethylester angelagert werden (vgl. hierzu auch [9]).

«Aktiviert» ist die Ester-carbonylgruppe auch in den Thioestern. Thiobenzoessäure-S-methylester gibt in 18% Ausbeute 2,2-Dimethyl-5-methylthio-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**26**), das konstitutionell den Additionsprodukten mit «aktivierten» Carbonsäureestern entspricht. Die geringe Ausbeute erlaubt jedoch keine sichere Aussage über die Regioselektivität der Additionsreaktion mit Thioestern<sup>19</sup>).

Mit einer Regioselektivität, die zu derjenigen der «aktivierten» Carbonsäureester umgekehrt ist, scheint Dithiobenzoessäure-methylester mit Benzonitril-benzylid zu 5-Methylthio-2,4,5-triphenyl-2-thiazolin (**25**)<sup>10</sup> (Schema 3) zu reagieren [12] (Gesamtausbeute 31%). Der Dithioester verhält sich somit gleich wie  $\text{CS}_2$  bei der Addition an Benzonitril-isopropylid [10c], während  $\text{CO}_2$  mit Benzonitril-methylid-Dipolen mit der gleichen Regiospezifität reagiert wie die aktivierten Carbonsäureester [2a] [10c] [13] [30] (vgl. auch [5]).

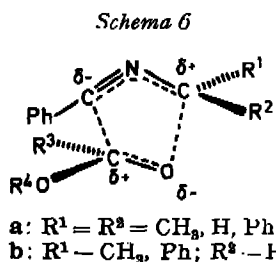
Dithiobenzoessäure-methylester und Thiobenzoessäure-O-methylester lagern sich an Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (**31**, Schema 5) mit einer Regiospezifität an, die der-



<sup>19</sup>) Es kann keine Angabe darüber gemacht werden, ob nicht auch das isomere 5-Methylthio-2-oxazolin gebildet worden ist.

jenigen der Addition von Dithiobenzoessäure-methylester an Benzonitril-benzylid (Schema 3) entspricht [31]. Nicht mehr regiospezifisch ist die Anlagerung der Thioester an *p*-Nitrobenzonitril-benzylid. Andererseits ist beschrieben, dass Trithiokohlensäure-dimethylester und Thiokohlensäure-di-O-phenylester sich an Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (31) in umgekehrter Weise anlagern wie Dithiobenzoessäure-methylester (Schema 5) [31]. So gibt z.B. 31 mit Trithiokohlensäure-dimethylester das Thiazol 34.

7.3. Zur Reaktivität der Benzonitril-methylide. Die beobachtete Korrelation mit  $\rho = +2$  für die Geschwindigkeit der Addition von Benzonitril-isopropylid (22) an die «aktivierten» Essigsäure-methylester weist darauf hin, dass die Additionsreaktion in bezug auf 22 nucleophilen Charakter besitzt und der Übergangszustand polarer Natur ist. Auch die Additions geschwindigkeit von Benzonitril-methyliden an Olefine wird offensichtlich durch elektronenziehende Gruppierungen erhöht [10a] [32]. Der Übergangszustand für die Reaktion mit den Estern lässt sich unter Berücksichtigung der Regiospezifität etwa durch das Modell in Schema 6 wiedergeben. Dies bedeutet aber nicht, dass es sich beim «Benzonitril-isopropylid» (22) um eine Spezies mit ausgeprägten Ladungszentren handelt.



Es wurden schon *Hammett*-Korrelationen für die Anlagerung von «Dipolen» an *p*- oder *m*-substituierte Styrole beschrieben, und zwar mit Diphenylnitrilimin (Benzol, 80°:  $\rho \approx +0,8$  [33]), mit Diazomethan (Dimethylformamid, 25°:  $\rho = +1,31$ ; Dioxan, 25°:  $\rho = +0,90$  [34]), mit Nitronen (Toluol, 120°:  $\rho = +0,77$  [35]) und mit Ozon ( $\text{CCl}_4$ , 5–35°:  $\rho = -0,91$  [36]). Wenig empfindlich auf Substituenteneinflüsse sind die Reaktionen von Styrolen mit Phenylazid [19], mit *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon [37] und mit Benzonitriloxid [38].

Ob ein Zusammenhang zwischen nucleophiler oder elektrophiler Reaktivität eines «Dipols» mit der Regioselektivität besteht, scheint noch ungeklärt. Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (31) reagiert mit der Cyanogruppe des Cyanameisensäure-äthylesters [31] sowie der Ketogruppe des Mesoxalsäure-äthylesters [39] regioselektiv im Sinne des Modells in Schema 6. Die Additionsreaktion des isomeren *p*-Nitrobenzonitril-benzylids mit dem Mesoxalsäure-diäthylester ist regio-unspezifisch [39]. Das gleiche trifft zu für die Reaktion von Arylnitril-(bis-trifluormethyl-methyliden) mit der Ketogruppe von Brenztraubensäure-äthylester, während mit Pivalonitril-(bis-trifluormethyl-methylid) zur Hauptsache 5-Äthoxycarbonyl-2-*t*-butyl-5-methyl-4,4-bis-trifluormethyl-2-oxazolin entsteht [40]. Mit Benzaldehyd geben die fluorierten Nitril-methylide ausschliesslich die 2-Oxazoline. Nicht mehr regiospezifisch setzen sich  $\alpha$ -Methacrylsäureester mit Benzonitril-methylid um [22]. Mit «verkehrter» Regioselektivität reagiert die Aldehydgruppe intramolekular in Benzonitril-(4-formyl-

butylid) [7]. Auch bei der Reaktion von Benzonitril-methyliden mit Vinylphosphonaten geht die Regiospezifität verloren [8].

Reaktionsgeschwindigkeit und Regioselektivität bei der Reaktion von Dipolen mit Dipolarophilen werden neuerdings zur Hauptsache auf Frontorbital-Wechselwirkungen zurückgeführt. Je geringer der Energieunterschied der HOMO-LUMO der Reaktionspartner ist, um so rascher erfolgt die Reaktion. Die Koeffizienten der beiden relevanten Frontorbitale bestimmen die Regioselektivität [38] [41–44]<sup>20)</sup>. Es wurde vorgeschlagen, dass die Additionsrichtung der Reaktionen von Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (31) und *p*-Nitrobenzonitril-benzylid mit Cyanameisensäure-äthylester bzw. Mesoxalsäure-diäthylester auf der Umkehrung der relativen Grössen der LUMO-Koeffizienten der Nitril- bzw. Keto-Gruppe durch die benachbarten Äthoxycarbonylgruppen beruht [42]. Bei keinem der von uns untersuchten aktivierten Ester wurde ein Abweichen von der Regiospezifität der Addition beobachtet.

Zweifellos sind für die Regiospezifität nicht nur elektronische, sondern auch elektrostatische und sterische Faktoren von Bedeutung [41] [42].

Das verschiedene Verhalten in der Additionsrichtung von Carbonsäure-methylestern und Dithiocarbonsäure-methylestern an Benzonitril-methylide erscheint nicht ganz unverständlich, wenn man den Benzonitril-methyliden nucleophile Reaktivität zubilligt und sich vergegenwärtigt, dass C und S ähnliche Elektronegativitäten besitzen<sup>21)</sup> und das S-Atom von Thiocarbonylgruppen mit P- und S-Nucleophilen, Cyanid-Ion sowie den Aryl- bzw. Alkyl-Resten von organometallischen Verbindungen wie *Grignard*-Reagentien und Aryllithium-Verbindungen reagiert (vgl. [45] und dort zitierte Literatur).

Das in *Schema 5* gezeigte Modell wurde schon früher zur Erklärung der beobachteten Stereoselektivität der Addition von Aldehyden und elektronarmen Olefinen an Benzonitril-benzylid (aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (1d)) und -äthylid (aus 1-Azido-1-phenyl-propen) verwendet [6]. Erwartungsgemäss [46] entstehen bei der Anlagerung von TFEM an Benzonitril-benzylid und -äthylid überwiegend die *trans*-konfigurierten 3-Oxazoline *trans*-14 bzw. *trans*-15, d. h. diejenigen Isomeren, bei denen der Phenyl- bzw. Methyl-Rest an C(2) und die Trifluormethylgruppe an C(5) auf derselben Seite des Fünfringes stehen (s. Fig. 1).

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn und Herrn dipl.-chem. R. Hollenstein für NMR.-Spektren, Herrn Prof. K. Grob für Glaskapillarkolonnen und der analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn H. Prohofer für Analysen und IR.-Spektren. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – *Ausgangsmaterialien:* 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (1a [47]) und 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (1d [48]) sowie 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (1b [4]) wurden in chromatographisch reiner Form eingesetzt. 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (1e [49]) bzw. 3-Phenyl-2*H*-azirin (1c [49]) wurden *in situ* durch Bestrahlung der entsprechenden Vinylazide (1-Azido-1-phenylpropen bzw. 1-Azido-1-phenyläthylen) erzeugt, welche gemäss DC. und GC. bereits 5–10% 1e bzw. 1c enthielten.

Die als *Dipolarophile* eingesetzten Ester wurden – falls nichts anderes erwähnt wird – bei *Fluka AG*, Buchs, bezogen und vor Gebrauch durch Destillation über Kaliumcarbonat gereinigt. Für die Überlassung von Fluoressigsäure-methylester danken wir der *F. Hoffmann-La Roche & Cie AG*, Basel.

<sup>20)</sup> Die Rechnungen für Nitril-methylide scheinen unrichtige Voraussagen zu geben [41].

<sup>21)</sup> Damit sollten im Gegensatz zu den Frontorbitalen der C=O-Gruppe diejenigen der C=S-Gruppe ausgeglichene Koeffizienten besitzen [42].

Die *Bestrahlungen* wurden in halbzyllindrischen Quarzgefässen [50] mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ TQ-150 (*Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) unter Argon und, wenn nichts anderes vermerkt, hinter einem Pyrexfilter durchgeführt. Als Lösungsmittel für die präparativen Bestrahlungen diente Benzol (krist., zur Analyse, *Merck*). Gesamtvolumen der bestrahlten Lösungen: 80–90 ml.

Aufnahme der *Spektren*, Angabe der spektralen Daten sowie allgemeine Bemerkungen zu den Aufarbeitungen s. [7]. – *Analytische Gas-Chromatogramme* (GC.) an einem C. Erba-Gerät GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [17], beladen mit XL-60/F (22 m × 0,35 mm); Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit elektronischem Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die angegebenen Werte stellen Mittel aus drei Chromatogrammen dar; besondere Eichkurven wurden nicht erstellt.

**1. Bestrahlungen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1a).** – Bei der Beschreibung der folgenden Versuche wird die eingesetzte Menge der Edukte (**1a** bzw. Ester) und die Bestrahlungsdauer angegeben. – Nach Beendigung der Bestrahlungen wurde jeweils das Lösungsmittel unter Anlegen eines leichten Vakuums abgedampft und die Aufarbeitung des Rückstandes in der angegebenen Weise vorgenommen.

1.1. *5-Methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (**2**). 310,2 mg (2,14 mmol) **1a** ( $c = 2,86 \cdot 10^{-2} M$ ); 1,10 g (8,60 mmol) Trifluoressigsäure-methylester; 3 Std.; Bestrahlung in geschlossenem Gefäss<sup>2a</sup>). Beim Abdampfen des Lösungsmittels wurde gleichzeitig der überschüssige Ester entfernt. Destillation (45–50°/10<sup>-2</sup> Torr) des Rückstandes ergab farblose Kristalle von **2**, die nach 2maliger Umkristallisation (*Pentan*) einen Smp. von 60,2–60,6° aufwiesen. Ausbeute: 480 mg (82%). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 273 ( $M^+$ ; 0,6), 258 (2), 242 (8), 145 (100), 104 (60), 103 (15), 77 (12).

$C_{18}H_{14}F_3NO_2$  (273,25) Ber. C 57,14 H 5,16 N 5,12% Gef. C 57,29 H 5,26 N 5,35%

1.2. *5-Difluormethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (**3**). 359,3 mg (2,47 mmol) **1a** ( $c = 3,09 \cdot 10^{-2} M$ ); 1,30 g (11,81 mmol) Difluoressigsäure-methylester; 6 Std. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (präp. DC.; *Pentan*/Äther 9:1). Nach Elution des Hauptproduktes lieferte die Destillation (60°/10<sup>-2</sup> Torr) 454 mg (72%) **3** als farbloses Öl. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 255 ( $M^+$ , 1), 240 (1), 224 (6), 204 (19), 145 (100), 104 (57), 77 (13).

$C_{18}H_{18}F_2NO_2$  (255,26) Ber. C 61,16 H 5,92 N 5,48% Gef. C 61,43 H 5,77 N 5,56%

1.3. *5-Fluormethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (**4**). 500,4 mg (3,45 mmol) **1a** ( $c = 4,33 \cdot 10^{-2} M$ ); 3,20 g (34,7 mmol) Fluoroessigsäure-methylester<sup>2b</sup>; 3 Std.; Bestrahlung in geschlossenem Gefäss<sup>2a</sup>). Chromatographie an Kieselgel (präp. DC.; *Pentan*/Äther 3:2). Nach Destillation (70°/10<sup>-2</sup> Torr) wurden 605 mg (74%) gas-chromatographisch reines **4** als farbloses Öl erhalten. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 206 (5), 204 (6), 145 (100), 104 (57), 77 (13).

$C_{18}H_{18}FNO_2$  (237,27) Ber. C 65,80 H 6,79 N 5,90% Gef. C 65,91 H 6,76 N 5,99%

1.4. *5-Methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trichlormethyl-3-oxazolin* (**5**). 399,8 mg (2,75 mmol) **1a** ( $c = 3,45 \cdot 10^{-2} M$ ); 2,0 g (11,3 mmol) Trichloressigsäure-methylester; 2 Std. Chromatographie an Kieselgel (präp. DC.; *Pentan*/Äther 9:1). Das Rohprodukt enthielt noch Spuren einer nicht identifizierten Substanz. Nach Destillation (100–110°/10<sup>-2</sup> Torr) wurden 650 mg (73%) **5** als farblose Kristalle erhalten, die nach Umkristallisation (*Methanol*) bei 97,3–98,8° schmolzen. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 294 (1), 292 (2), 290 (2), 204 (62), 145 (100), 104 (62), 103 (16), 77 (14), 72 (29).

$C_{18}H_{14}Cl_3NO_2$  Ber. C 48,39 H 4,37 N 4,34 Cl 32,96%  
(322,61) Gef. „ 48,19 „ 4,55 „ 4,38 „ 32,77%

<sup>2a</sup>) In diesem Falle konnte nicht während der ganzen Versuchsdauer Argon durch die Lösung geleitet werden, da wegen der hohen Flüchtigkeit des zugesetzten Esters das Dipolarophil im Gasstrom aus der Lösung entfernt worden wäre. Durch die benzolischen Azirinlösungen wurde vor der Bestrahlung während 20 Min. Argon geleitet, dann der Ester zugegeben und die Küvette verschlossen.

<sup>2b</sup>) Wegen der Toxizität dieser Verbindung wurden alle Arbeitsgänge unter einem Abzug ausgeführt.



1.5. *5-Dichlormethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (6). 300,7 mg (2,07 mmol) **1a** ( $c = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 4,42 g (30,9 mmol) Dichloressigsäure-methylester; 6 Std. Der überschüssige Ester wurde im Wasserstrahlvakuum abgedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (präp. DC.; Pentan/Äther 15:1). Zweimalige Destillation ( $80^\circ/10^{-2}$  Torr) ergab 520 mg (87%) eines farblosen Öls, das in der Kälte kristallisierte. Nach Umkristallisation wiesen die farblosen Plättchen einen Smp. von  $85,0\text{--}86,0^\circ$  auf (Reinausbeute 70%). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 258 (2), 256 (3), 204 (40), 145 (100), 104 (66), 103 (16), 77 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	Ber. C 54,18	H 5,24	N 4,86	Cl 24,60%
(288,17)	Gef. „ 54,02	„ 4,98	„ 4,83	„ 24,51%

1.6. *5-Chlormethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (7). 300,8 mg (2,07 mmol) **1a** ( $c = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 3,4 g (31,5 mmol) Chloressigsäure-methylester; 3 Std. Der überschüssige Ester wurde im Hochvakuum ( $30\text{--}35^\circ/10^{-2}$  Torr) abgedampft, der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1). Das bei der Destillation ( $70\text{--}75^\circ/10^{-2}$  Torr) erhaltene farblose Öl erstarrte in der Kälte. Nach Umkristallisation (Pentan/Äther) schmolzen die farblosen Kristalle von **7** bei  $51,6\text{--}52,9^\circ$ ; Ausbeute: 368 mg (70%). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 224 (2), 222 (6), 204 (10), 162 (6), 145 (100), 104 (54), 103 (16), 77 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_2$	Ber. C 61,53	H 6,35	N 5,52	Cl 13,97%
(253,72)	Gef. „ 61,26	„ 6,27	„ 5,63	„ 14,03%

1.7. *5-Brommethyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (8). 505,0 mg (3,48 mmol) **1a** ( $c = 4,38 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 550 mg (3,59 mmol) Bromessigsäure-methylester; 7 Std. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther). Nach Destillation ( $70\text{--}80^\circ/10^{-2}$  Torr) und Umkristallisation (Pentan) wurden 472 mg (46%) **8** vom Smp.  $78\text{--}79,6^\circ$  erhalten. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 268 (3), 266 (3), 204 (10), 145 (100), 104 (45).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$	Ber. C 52,36	H 5,40	N 4,60	Br 26,79%
(298,19)	Gef. „ 52,46	„ 5,57	„ 4,75	„ 26,88%

1.8. *5-Methoxy-5-methoxycarbonyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (9). 337,0 mg (2,32 mmol) **1a** ( $c = 2,58 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 1,9 g (16,1 mmol) Oxalsäure-dimethylester; 2 Std. Durch Sublimation ( $45\text{--}50^\circ/10^{-2}$  Torr) wurde die Hauptmenge des überschüssigen Esters abgetrennt. Nach Chromatographie des Rückstandes (Pentan/Äther 9:1) und anschließender Destillation ( $90\text{--}100^\circ/10^{-2}$  Torr) fielen 490 mg (81%) rohes **9** an, das nach längerem Stehen bei  $0^\circ$  kristallisierte. Umkristallisation (Pentan/Äther) lieferte farblose Plättchen vom Smp.  $67,5\text{--}69^\circ$ . Reinausbeute: 401 mg (66%). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 232 (7), 204 (100), 145 (33), 104 (48), 77 (14).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (263,29)	Ber. C 63,86	H 6,50	N 5,31%	Gef. C 64,13	H 6,78	N 5,34%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1.9. *5-Äthoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (10). 404,2 mg (2,79 mmol) **1a** ( $c = 3,49 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 3,0 g (21,1 mmol) Trifluoressigsäure-äthylester; 2 Std. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1). Nach Destillation ( $90\text{--}100^\circ/10^{-2}$  Torr) und Umkristallisation (Methanol) wurden 483 mg (60%) **10** als farblose Kristalle vom Smp.  $44,5\text{--}46^\circ$  gewonnen. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 287 ( $M^+$ , 1), 242 (7), 145 (100), 104 (48), 77 (92).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_2$ (287,28)	Ber. C 58,53	H 5,61	N 4,87%	Gef. C 58,80	H 5,83	N 5,14%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1.10. *5-Äthoxy-2,2-dimethyl-5-pentafluoräthyl-4-phenyl-3-oxazolin* (11). 306,2 mg (2,11 mmol) **1a** ( $c = 2,63 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 3,0 g (15,6 mmol) Perfluorpropionsäure-äthylester; 4 Std. Der überschüssige Ester wurde im Vakuum abgedampft ( $30^\circ/10^{-2}$  Torr) und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (präp. DC.; Pentan/Methylenchlorid 3:1). Das nach der Destillation ( $55\text{--}60^\circ/10^{-2}$  Torr) erhaltene farblose Öl kristallisierte bei  $0^\circ$ . Es wurden nach Umkristallisation (Pentan) 189 mg (27%) **11** vom Smp.  $51,8\text{--}52,3^\circ$  erhalten. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: kein  $M^+$ , 322 (1), 318 (2), 292 (4), 145 (100), 119 (5), 104 (53), 77 (11).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{NO}_2$ (337,28)	Ber. C 53,41	H 4,78	N 4,15%	Gef. C 53,17	H 4,72	N 4,43%
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1.11. *5-(2',2',2'-Trifluoräthoxy)-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin* (16). 312,4 mg (2,16 mmol) **1a** ( $c = 2,39 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ); 2,20 g (7,7 mmol) Essigsäure-2',2',2'-trifluoräthylester; 2 Std. Der überschüssige Ester wurde im Wasserstrahlvakuum unter leichtem Erwärmen abgedampft. Der Rückstand wurde chromatographiert (Pentan/Äther 15:1); die anschließende Destillation

(60–65°/10<sup>-3</sup> Torr) lieferte **16** als farbloses Öl. Ausbeute: 401.0 mg (65%). - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: kein M<sup>+</sup>, 272 (2), 188 (6), 187 (9), 145 (73), 104 (100), 103 (25), 77 (24).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (287,28) Ber. C 58,53 H 5,61 N 4,87% Gef. C 59,04 H 5,82 N 5,04%

1.12. *Umacetalisierung von 16 zu 5-Methoxy-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (17)*. 228 mg **16** wurden in 5 ml 0,1N methanolischer Salzsäure während 1 Std. bei 25° stehengelassen. Nach Zugabe von ca. 1 g Kaliumcarbonat wurde 30 Min. gerührt, dann filtriert, eingengt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die organische Phase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1) chromatographiert. Nach Elution wurden 171 mg (98%) **17** in gas-chromatographischer reiner Form erhalten. Nach Umkristallisation (Pentan/Äther) schmolzen die farblosen Kristalle bei 86–87°. - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: kein M<sup>+</sup>, 204 (3), 188 (8), 145 (100), 104 (51), 77 (13).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (219,28) Ber. C 71,20 H 7,81 N 6,38% Gef. C 71,18 H 7,70 N 6,20%

1.13. *5-(2,2,2-Trifluoräthoxy)-5-heptyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (18)*. 306,3 mg (2,11 mmol) **1a** ( $c = 2,64 \cdot 10^{-2}$  M); 0,95 g Caprylsäure-2',2',2'-trifluoräthylester; 4 Std. Durch Destillation (50°/10<sup>-2</sup> Torr) konnte der Hauptteil des überschüssigen Esters abgetrennt werden; der Destillationsrückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (präp. DC.; Pentan/Äther 19:1). Nach Elution der Hauptzone (grösster Rf-Wert) und Destillation (100°/10<sup>-2</sup> Torr) wurde **18** als farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 288 mg (37%). - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: kein M<sup>+</sup>, 356 (1), 272 (16), 145 (100), 104 (26).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (371,44) Ber. C 64,67 H 7,59 N 3,77% Gef. C 64,50 H 7,42 N 3,93%

1.14. *2,2,5-Trimethyl-5-phenoxy-4-phenyl-3-oxazolin (19)*. 299,0 mg (2,06 mmol) **1a** ( $c = 2,58 \cdot 10^{-2}$  M); 1,40 g (10,3 mmol) Essigsäure-phenylester; 2,5 Std. Der überschüssige Ester wurde grösstenteils im Hochvakuum (50–55°/10<sup>-2</sup> Torr) abdestilliert. Der Rückstand wurde chromatographiert (Pentan/Äther 19:1), die Hauptzone eluiert und destilliert. Bei 60°/10<sup>-2</sup> Torr gingen noch Reste von Essigsäure-phenylester über, während das Produkt **19** bei 90°/10<sup>-2</sup> Torr destillierte. Beim Abkühlen kristallisierte das farblose Öl. Nach Umkristallisation (Pentan) wurden 200 mg (34%) farblose Plättchen vom Smp. 76,3–77,1° erhalten. - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: 281 (M<sup>+</sup>, 0,3), 266 (0,3), 188 (100), 145 (18), 104 (42), 94 (11), 77 (13).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281,35) Ber. C 76,84 H 6,80 N 4,97% Gef. C 76,86 H 6,97 N 5,02%

1.15. *2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-vinyloxy-3-oxazolin (20)*. 290,0 mg (2,00 mmol) **1a** ( $c = 2,50 \cdot 10^{-2}$  M); 0,86 g (10 mmol) Essigsäure-vinylester, nach 1,5 Std. Zugabe weiterer 0,5 g (5,8 mmol) Ester; 6 Std. Die Destillation des Rückstandes lieferte als erste Fraktion (60–70°/5 · 10<sup>-3</sup> Torr) 200 mg eines 1:1-Gemisches von **20** und Essigsäure-vinylester. Als zweite Fraktion destillierten bei 100–110°/5 · 10<sup>-2</sup> Torr 100 mg des reinen Adduktes **20** über. - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: kein M<sup>+</sup>, 216 (31), 188 (46), 170 (14), 145 (46), 144 (28), 104 (100), 103 (28), 77 (28).

1.16. *2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-5-propargyloxy-3-oxazolin (21)*. 301,5 mg (2,08 mmol) **1a** ( $c = 2,60 \cdot 10^{-2}$  M); 1,0 g (10,2 mmol) Essigsäure-propargylester; 3 Std. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1); die Hauptzone sowie die Startzone wurden eluiert. - Die Startzone wurde nochmals durch präp. DC. (Äther) aufgetrennt. Hierbei konnten in geringer Menge (< 30 mg) drei verschiedene Produkte nachgewiesen werden. Eines davon erwies sich als das Azirin-Dimere 2,2,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en [12] [13] (NMR.-Befund), die beiden anderen wurden nicht identifiziert. - Auch die Hauptzone wurde nochmals chromatographiert (Pentan/Äther 19:1), wobei das gewünschte **21** sowie nicht umgesetztes **1a** zusammen erhalten wurden. Durch Destillation (30°/10<sup>-2</sup> Torr) konnte **1a** abgetrennt werden (14 mg, 5%). Das bei 75–85°/10<sup>-2</sup> Torr destillierte farblose Öl erstarrte beim Abkühlen. Nach Umkristallisation (Pentan) schmolzen die farblosen Prismen von **21** bei 63,5–64,5°. Ausbeute: 91 mg (19%). - UV., IR., NMR.: s. Tab. 5. - MS.: kein M<sup>+</sup>, 228 (2), 188 (8), 145 (100), 104 (51), 77 (12).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (243,29) Ber. C 74,05 H 7,04 N 5,75% Gef. C 73,92 H 7,11 N 5,80%

1.17. *5-Acetoxyethyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (23)*. 497,4 mg (3,40 mmol) **1a** ( $c = 4,24 \cdot 10^{-2}$  M); 0,58 g (5,09 mmol) 1-Acetoxypropanon; 3 Std. Nach präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) des Rückstandes und anschliessender Destillation (90–95°/10<sup>-2</sup> Torr) wurden 804 mg

(90%) **23** als farbloses Öl erhalten. – UV.:  $\lambda_{\max}$  241 (4,05). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1750 (Estercarbonyl), 1631 (C=N), 1582 und 1500 (Phenyl). – NMR.: 7,9–7,65 (*m*; 2 arom. H), 7,45–7,25 (*m*; 3 arom. H), 4,26 (*s*; –CH<sub>2</sub>OCOR an C(5)), 1,89, 1,50 und 1,47 (3 *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2) und 1 CH<sub>3</sub> an C(5)). – MS.: 261 (*M*<sup>+</sup>, 5), 246 (9), 188 (100), 174 (22), 163 (8), 145 (16), 104 (31), 77 (10).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (261,32) Ber. C 68,94 H 7,32 N 5,36% Gef. C 69,12 H 7,38 N 5,32%

*Verseifung von 23.* 190 mg (0,73 mmol) **23** wurden in 10 ml Methanol/Wasser 2:1 gelöst und nach Zugabe von 0,2 g (3,58 mmol) Kaliumhydroxid während 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Zur Aufarbeitung wurde das Methanol abgedampft, der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen und mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknung und Abdampfen des Lösungsmittels wurde destilliert (80°/10<sup>-2</sup> Torr). Das farblose Öl (145 mg, 90%) erstarrte bei –15° und wurde aus Cyclohexan/Pentan umkristallisiert. Das Produkt erwies sich in allen Belangen als identisch mit **24** (s. 1.18).

1.18. *5-Hydroxymethyl-2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (24).* 500,2 mg (3,46 mmol) **1a** ( $c = 4,32 \cdot 10^{-2} M$ ); 304,6 mg (4,12 mmol) 1-Hydroxypropanon; 5 Std. Präp. DC. zuerst mit Pentan/Äther 2:1, dann mit Methylenchlorid, und anschließende Destillation (100°/10<sup>-2</sup> Torr) lieferte 295 mg (39%) eines farblosen Öls, das beim längeren Stehen bei –15° erstarrte. Umkristallisation (Cyclohexan/Pentan) ergab Plättchen vom Smp. 48,0–49,2°. – UV.:  $\lambda_{\max}$  240 (4,07). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3590 und 3450 (Hydroxyl), 1630 (C=N), 1581 und 1498 (Phenyl). – NMR.: 7,85–7,6 (*m*; 2 arom. H), 7,45–7,2 (*m*; 3 arom. H), 3,82–3,57 (*d* × *d* × *d*, *J* (*gem*) = 9 Hz, *J* (CH<sub>2</sub>–OH) = 7 Hz; –CH<sub>2</sub>OH an C(5)), 2,81 (*t*, *J* (CH<sub>2</sub>–OH) = 7 Hz; –OH), 1,48 (*s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2)), 1,42 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(5)). Beim Schütteln mit D<sub>2</sub>O verschwindet das *t* bei 2,81 ppm, und zugleich vereinfacht sich das Signal bei 3,82–3,57 ppm zu einem *AB*-System bei 3,66 und 3,57 ppm. – MS.: 219 (*M*<sup>+</sup>, 2), 188 (100), 145 (14), 104 (36), 77 (15).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (219,28) Ber. C 71,20 H 7,81 N 6,39% Gef. C 71,35 H 8,12 N 6,16%

1.19. *2,2-Dimethyl-5-methylthio-4,5-diphenyl-3-oxazolin (26).* 500,0 mg (3,44 mmol) **1a** ( $c = 4,30 \cdot 10^{-2} M$ ); 0,53 g (3,48 mmol) Thiobenzoesäure-S-methylester [51]; 20 Std. Chromatographie an 30 g Kieselgel (Pentan/Äther 4:1) ergab Mischfraktionen von **26** und Resten von Thiobenzoesäure-methylester; deshalb wurde nochmals an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1) aufgetrennt. Nach Destillation (120°/10<sup>-2</sup> Torr) wurden 233 mg eines leicht gelblichen Öls erhalten, das beim Stehen in der Kälte auskristallisierte. Nach dem Umkristallisieren (Pentan/Methylenchlorid) wiesen die farblosen Kristalle einen Smp. von 57,0–58,0° auf. Ausbeute: 180 mg (18%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  244 (4,08). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1628 (C=N), 1580 und 1498 (Phenyl). – NMR.: 8,1–7,85 (*m*; 2 arom. H), 7,65–7,05 (*m*; 3 arom. H), 2,03 (*s*; –SCH<sub>3</sub>), 1,67 und 1,47 (2 *s*; 2 CH<sub>3</sub> an C(2)). – MS.: kein *M*<sup>+</sup>, 250 (100), 165 (8), 145 (16), 121 (11), 119 (16), 104 (55), 77 (49).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NOS (297,42) Ber. C 72,69 H 6,43 N 4,70% Gef. C 72,62 H 6,24 N 4,99%

*Hydrolyse von 26.* 55 mg (0,18 mmol) **26** wurden während 3 Std. unter Rückfluss in 10 ml 4*N* Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach Trocknung und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert (120°/10<sup>-2</sup> Torr). Es wurden 30,5 mg (79%) leicht gelbliche Kristalle erhalten. Nach Umkristallisation (Äther) erwies sich das Produkt als identisch mit käuflichem *Benzil* (GC., IR., MS., Misch-Smp.).

1.20. *α-Cyanoximtsäure-äthylester (29) und Isopropylidencyanessigsäure-äthylester (30).* 308,5 mg (2,12 mmol) **1a** ( $c = 2,65 \cdot 10^{-2} M$ ); 1,17 g (10,3 mmol) Cyanessigsäure-äthylester; 5 Std. Der Rückstand wurde an 30 g Kieselgel (Hexan/Äther 9:1) chromatographiert. Es konnten hierbei 218 mg (58%) eines ca. 1:1-Gemisches (NMR.-Befund) der beiden Produkte **29** und **30** gewonnen werden. Die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch Destillation (**30** bei 50°/10<sup>-2</sup> Torr, **29** bei 75–80°/10<sup>-2</sup> Torr), wobei **30** als farbloses Öl und **29** kristallin erhalten wurden (Smp. nach Umkristallisation (Pentan): 49,9–50,3°). Aufgrund der spektralen Daten und durch Vergleich mit auf unabhängigem Weg dargestelltem Material [52] [53] konnten **30** bzw. **29** als Isopropylidencyanessigsäure-äthylester bzw. α-Cyanoximtsäure-äthylester identifiziert werden.

**2. Bestrahlung der Azirine 1b–e in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester.** – 2.1. *5-Methoxy-2,2,4-triphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin (12, vgl. [4]).* 202,9 mg (0,75 mmol) 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin (**1b**) wurden in 80 ml Benzol gelöst ( $c = 9,41 \cdot 10^{-2} M$ ) und zu-

sammen mit 475 mg (3,71 mmol) Trifluoressigsäure-methylester im geschlossenen Gefäss<sup>22)</sup> während 2 Std. bestrahlt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch präp. DC. (Pentan/Äther 19:1) aufgetrennt. Es wurden 215 mg (71%) rohes **12** isoliert. Nach Umkristallisation (Pentan) schmolzen die farblosen Nadeln bei 115,4–116,2°. Rein- ausbeute: 183 mg (61%). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2. – MS.: 397 ( $M^+$ , 12), 320 (12), 269 (90), 165 (100), 105 (34), 77 (25).

$C_{28}H_{18}F_3NO_2$  (397,40) Ber. C 69,51 H 4,56 N 3,52% Gef. C 69,67 H 4,27 N 3,80%

2.2. *5-Methoxy-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (**13**). 509,5 mg (3,51 mmol) 1-Azido-1-phenyl-äthylen (Vorläufer des Azirins **1c** [49]) und 5,5 g (42 mmol) Trifluoressigsäure-methylester wurden in 80 ml Benzol ( $c = 4,39 \cdot 10^{-2} M$ ) im geschlossenen Gefäss<sup>22)</sup> während 6 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1) chromatographiert. Das Rohprodukt wurde destilliert (60°/10<sup>-2</sup> Torr). In der Kälte kristallisierte das Destillat aus. Nach Umkristallisation (Pentan) wurden 306 mg (35,5%) **13** als farblose Prismen erhalten (Smp. 46,9–47,3°). – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 245 ( $M^+$ , 8), 174 (3), 142 (8), 117 (100), 103 (3), 77 (19).

$C_{11}H_{10}F_3NO_2$  (245,20) Ber. C 53,88 H 4,11 N 5,71% Gef. C 53,83 H 4,04 N 6,00%

2.3. *cis/trans-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*cis/trans-14*). Eine benzolische Lösung von 302,4 mg (1,56 mmol) 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1d**) ( $c = 1,96 \cdot 10^{-2} M$ ) und 2,0 g (15,6 mmol) Trifluoressigsäure-methylester wurde während 2 Std. bestrahlt. Im DC. (Pentan/Äther 9:1) wurden zwei neue Produkte mit  $R_f = 0,25$  (*trans-14*) bzw. 0,48 (*cis-14*) beobachtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel (präp. DC.; Pentan/Äther 9:1) chromatographiert. Destillation (100°/10<sup>-2</sup> Torr) der beiden Produkte lieferte 260 mg (51%) *trans-14* vom Smp. 89,2–89,6° und 131 mg (26%) *cis-14* als farbloses Öl.

*trans-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*trans-14*). UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 321 ( $M^+$ , 7), 290 (3), 218 (7), 203 (5), 193 (100), 165 (7), 105 (13), 90 (48), 89 (25), 77 (15).

$C_{17}H_{14}F_3NO_2$  (321,29) Ber. C 63,55 H 4,39 N 4,35% Gef. C 63,71 H 4,67 N 4,61%

*cis-5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*cis-14*). UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 321 ( $M^+$ , 3), 290 (2), 218 (5), 203 (4), 193 (100), 165 (7), 105 (12), 90 (42), 89 (25), 77 (16).

$C_{17}H_{14}F_3NO_2$  (321,29) Ber. C 63,55 H 4,39 N 4,35% Gef. C 63,50 H 4,29 N 4,56%

2.4. *cis/trans-5-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*cis/trans-15*). 603,7 mg 1-Azido-1-phenyl-propen (Vorläufer des Azirins **1e** [49]) in 80 ml Benzol ( $c = 4,74 \cdot 10^{-2} M$ ) wurden nach Zugabe von 4,0 g (31,2 mmol) Trifluoressigsäure-methylester während 4 Std. bestrahlt. Im DC. (Pentan/Äther 9:1) wurde ein neuer Fleck mit  $R_f = 0,5$  beobachtet; beim Verwenden von Pentan/Methylenchlorid 4:1 als Elutionsmittel wurde festgestellt, dass es sich um ein Gemisch von zwei sich sehr ähnlich verhaltenden Substanzen handelte. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an 60 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/Methylenchlorid 4:1). Vom schneller laufenden Isomeren (*cis-15*) wurden 306 mg (31%), vom langsamer eluiereten (*trans-15*) 483 mg (49%) in reiner Form erhalten. Die dazwischen liegenden Fraktionen ergaben 124 mg (13%) eines Gemisches von *cis*- und *trans-15*, welches durch nochmalige Chromatographie in die reinen Isomeren aufgetrennt werden konnte.

*trans-5-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*trans-15*) wurde nach Abdampfen des Elutionsmittels umkristallisiert (Pentan/Äther). Dabei wurden 430 mg (44%) farblose Prismen vom Smp. 74,0–74,4° erhalten. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 259 ( $M^+$ , 1), 156 (13), 131 (100), 104 (32), 103 (37), 77 (18).

$C_{18}H_{12}F_3NO_2$  (259,22) Ber. C 55,60 H 4,66 N 5,40% Gef. C 55,39 H 4,62 N 5,66%

*cis-5-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin* (*cis-15*) wurde durch Destillation (40°/10<sup>-1</sup> Torr) als farbloses Öl erhalten, das nach Stehenlassen bei 0° erstarrte. Umkristallisation (Pentan) ergab 275 mg (28%) farblose Kristalle vom Smp. 57,3–58,0°. – UV., IR., NMR.: s. Tab. 2 und 3. – MS.: 259 ( $M^+$ , 1), 156 (12), 131 (100), 104 (31), 103 (36), 77 (17).

$C_{18}H_{12}F_3NO_2$  (259,22) Ber. C 55,60 H 4,66 N 5,40% Gef. C 55,43 H 4,88 N 5,67%

3.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzpositionen des C-Atoms der Ester-carbonylgruppe in  $\text{CDCl}_3$  (vgl. Fussnote \*), Tab. 3). – Oxalsäure-dimethyl-ester 158,24 ppm, Trifluoressigsäure-methyl-ester 158,93 ppm, Trichloressigsäure-methyl-ester 162,65 ppm, Difluoressigsäure-methyl-ester 163,83 ppm, Dichloressigsäure-methyl-ester 165,29 ppm, Bromoessigsäure-methyl-ester 167,95 ppm, Chloressigsäure-methyl-ester 168,20 ppm, Fluoroessigsäure-methyl-ester 169,02 ppm.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 58, 178 (1975).
- [2] a) 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) und dort zitierte Literatur; b) H. Schmid, *Chimia* 27, 172 (1973); c) P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 57, 1382 (1974); d) N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 57, 1403 (1974).
- [3] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, *Chimia* 26, 424 (1973).
- [4] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1679 (1973).
- [5] A. Oravovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 56, 2007 (1973).
- [6] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 2611 (1973).
- [7] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv.* 57, 2173 (1974).
- [8] N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 58, 748 (1975).
- [9] U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 57, 1393 (1974).
- [10] a) A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *Pure appl. Chemistry* 33, 269 (1973); b) A. Padwa, J. Smolanoff & A. Tremper, *Tetrahedron Letters* 1974, 29; c) A. Padwa & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2414 (1974) und dort zitierte Literatur.
- [11] C. N. R. Rao, 'Chemical Applications of Infrared Spectroscopy', Academic Press, New York 1963, p. 308.
- [12] A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. org. Chemistry* 38, 1333 (1973).
- [13] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* 55, 916 (1972).
- [14] A. Padwa & J. Smolanoff, *Chem. Commun.* 1973, 342.
- [15] P. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, *Acta crystallogr. A* 27, 368 (1971).
- [16] W. Klyne & V. Prelog, *Experientia* 16, 521 (1960).
- [17] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [18] H. Laato & R. Isotalo, *Acta chem. scand.* 21, 2119 (1967).
- [19] R. Huisgen, G. Szeimies & L. Möbius, *Chem. Ber.* 100, 2494 (1967).
- [20] Ch. S. Foote, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1853 (1964); P. v. R. Schleyer, *ibid.* 86, 1856 (1964).
- [21] H. C. Brown & J. Muzzio, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2811 (1966).
- [22] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1945 (1973).
- [23] M. Kotake, 'Constants of Organic Compounds', Asakura Publ. Comp., Tokyo 1963.
- [24] L. J. Bellamy, 'The Infrared Spectra of Complex Organic Molecules', Methuen, London 1954, p. 157.
- [25] G. Williams & N. L. Owen, *Trans. Faraday Soc.* 67, 950 (1971).
- [26] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 919 (1972).
- [27] a) R. W. Taft, jr. in M. S. Newman's 'Steric Effects in Organic Chemistry', J. Wiley & Sons, New York 1956, p. 605ff.; b) P. R. Wells, 'Linear Free Energy Relationships', Academic Press, New York 1968, p. 35ff.; vgl. auch C. D. Johnson, 'The Hammett Equation', University Press, Cambridge 1973.
- [28] Siehe [27a], p. 623ff.
- [29] E. J. Hartwell, R. E. Richards & H. W. Thompson, *J. chem. Soc.* 1948, 1436.
- [30] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 745 (1972).
- [31] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. J. Sturm, *Chem. Ber.* 105, 1307 (1972).
- [32] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1954 (1973).

- [33] *A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey & E. Spindler*, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).
- [34] *P. K. Kadaba & T. F. Colturì*, J. heterocycl. Chemistry **6**, 829 (1969).
- [35] *R. Huisgen, H. Seidl & I. Brünling*, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969).
- [36] *A. J. Witworth, R. Ayoub, Y. Rousseau & S. Flissar*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7128 (1969).
- [37] *R. Huisgen & H. Gotthardt*, Chem. Ber. **101**, 1059 (1968).
- [38] *K. Bast, M. Christl, R. Huisgen & W. Mack*, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973).
- [39] *K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl*, Chem. Ber. **105**, 1279 (1972).
- [40] *K. Burger & K. Einhellig*, Chem. Ber. **106**, 3421 (1973).
- [41] *K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, jr., R. W. Strozier & J. K. George*, J. Amer. chem. Soc. **95**, 7287 (1973).
- [42] *K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts & N. J. Luskus*, J. Amer. chem. Soc. **95**, 7301 (1973).
- [43] *R. Sustmann*, Tetrahedron Letters **1971**, 2717; **1974**, 963; *R. Sustmann & H. Trill*, Angew. Chem. **84**, 887 (1972).
- [44] *K. Burger, J. Albanbauer & F. Manz*, Chem. Ber. **107**, 1823 (1974); *R. Grée, F. Tonnard & R. Carrié*, Tetrahedron Letters **1974**, 135; *P. Caramella & G. Cellerino*, *ibid.* **1974**, 229.
- [45] *P. Beak & J. W. Warley*, J. Amer. chem. Soc. **94**, 597 (1972); *D. Seebach*, Chem. Ber. **105**, 487 (1972); *M. Dagonneau, P. Metzner & J. Vialle*, Tetrahedron Letters **1973**, 3675.
- [46] *A. Orhovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmunn*, Helv. **57**, 2626 (1974).
- [47] *N. J. Leonard & B. Zwanenburg*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4456 (1967).
- [48] *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2077 (1967).
- [49] *A. Hassner & F. W. Fowler*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2869 (1968).
- [50] *P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **45**, 1992 (1962).
- [51] *L. S. Pratt & E. E. Reid*, J. Amer. chem. Soc. **37**, 1934 (1915).
- [52] *G. Komppa*, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3530 (1900).
- [53] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, p. 445.

### 193. An Efficient Photosensitizer: O-Ethyl-1-Thionaphthoate

by Markus Gisin and Jakob Wirz

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel,  
Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel

(2. VII. 75)

*Summary.* The title compound is recommended as a photosensitizer for excitation by visible light of up to 500 nm due to the following properties: high triplet yield, low singlet-triplet splitting ( $E_T = 55$  kcal/mol), low photochemical reactivity.

The choice of a suitable compound to sensitize photochemical reactions of a given acceptor **A** by triplet energy transfer is not always a trivial matter. The list of requirements to be met by the sensitizer **S** typically includes the following: (1) To allow for selective excitation of **S**, its absorption spectrum should preferably extend to longer wavelengths than that of **A**, (2) intersystem crossing to the triplet state of **S** should be rapid and efficient, (3) the triplet energy  $E_T$  of **S** must be high enough and the triplet lifetime long enough to ensure efficient energy transfer to **A**, and (4) **S** must be photochemically and thermally inert.

In the course of our studies of the photoreduction of 2-phenylnaphtho[1,8-*b,c*]-furan-5-one [1] we had to find a sensitizing dye absorbing above 450 nm and having