

## 289. Photochemische Erzeugung und Reaktionen des Benzonitril-benzylids

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

von Alexander Orahovats, Heinz Helmgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

und Willy Heinzelmann

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

(6. X. 75)

**Photochemical Generation and Reactions of Benzonitrile-benzylide.** *Summary.* The low temperature irradiation of 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**1**) in DMBP-glass at  $-196^\circ$  has been reinvestigated. It was possible to convert **1** nearly quantitatively into the dipolar species benzonitrile-benzylide (**3**,  $\Phi_3 = 0,78$ ), which exhibits UV-absorptions at 344 ( $\epsilon = 48000$ ) and 244 nm ( $\epsilon = 28500$ ) (Fig. 1, Tab. 1). Irradiation of **3** with 345 nm light at  $-196^\circ$  resulted in almost complete reconversion to the azirine **1** ( $\Phi = 0,15$ ; Fig. 2). When the solution of **3** in the DMBP-glass was warmed up to about  $-160^\circ$  a quantitative dimerization to 1,3,4, 6-tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**) occurred. This proves that **8** is not only formed by the indirect route  $\mathbf{3} + \mathbf{1} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{7} \rightarrow \mathbf{11} \rightarrow \mathbf{8}$  known before (*Scheme 1*), but also by dimerization of **3** either by direct head to head coupling or *via* the intermediate **e** (p. 2675), followed by a fast thermal hydrogen transfer reaction.

The occurrence of the dipolar intermediate **11** in the photochemical conversion of the bicyclic compound **7** to **8** could also be demonstrated by low temperature experiments: On irradiation at  $-196^\circ$  **7** gave the cherry red dipolar intermediate **11** ( $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm), which at  $-120^\circ$  isomerizes to **8**. It should be noted, that neither **7** nor **11** are formed by dimerization reactions of **3**.

Experiments carried out at room temperature demonstrate, that both processes for the formation of **8** may compete: Irradiation of a solution of **1** (DMBP,  $c = 8 \times 10^{-4}$  to  $5 \times 10^{-3}$  M) with 350 nm light of high intensity (which does not excite the bicyclic compound **7**) leads to a relative high photostationary concentration of the dipolar species **3**. Under these conditions the formation of **8** is due to dimerization of **3** ( $\Phi_8 = 0,19$ ). With low light intensity only a very low stationary concentration of **3** can be obtained. Therefore the reaction of **3** with **1**, leading to the bicyclic intermediate **7**, becomes now predominant ( $\Phi_{-1} = 1,55$ , which corresponds with the expected value of  $2 \times 0,8$ ). Irradiation of **1** at  $-130^\circ$  with 350 nm light of high intensity gives **8** with a quantum yield of 0,44. This is in agreement with the theoretical value  $\Phi_8 = 0,4$  for an exclusive formation of **8** by dimerization of **3**. The lower quantum yield for the formation of **8** at room temperature makes probable that under these conditions **3** not only dimerizes to **8**, but also to another, so far unidentified dimer, *e.g.* 2,3,5,6-Tetraphenyl-2,5-dihydropyrazine.

By flash photolysis of a solution of **1** (cyclohexane,  $c = 10^{-4}$  M,  $25^\circ$ ) the disappearance of **3** could directly be measured by UV-spectroscopy: At relative high concentrations ( $c \geq 10^{-7}$  M) **3** disappeared according to a second order reaction with the rate constant  $k = 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . At lower concentrations ( $c < 10^{-7}$  M) the rate of disappearance of **3** follows first order kinetics. The rate constant of this pseudo first order reaction ( $\mathbf{3} + \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{7}$ ) has been determined to be  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

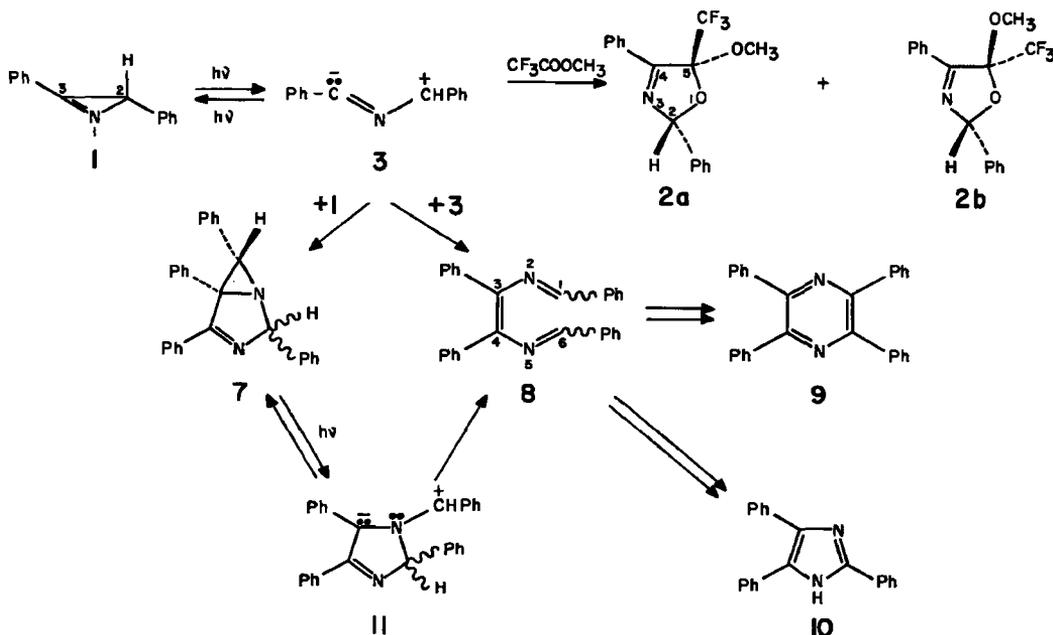
Using *Padwa's* table of relative rates for the cycloaddition of the dipolar species **3** to various dipolarophiles, including the azirine **1**, an absolute rate constant of  $k \approx 8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for the addition of **3** to the most active dipolarophile fumaronitrile could be estimated. In cyclohexane at room temperature, the diffusion controlled rate constant equals  $6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

In Table 1 the UV-maxima of several nitrile-ylides, among them a purely aliphatic one, are given.

<sup>1)</sup> 41. Mitt. siehe [1].

Vor einiger Zeit wurde über Tieftemperatur-Bestrahlungen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen berichtet [2]. So gab 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1**) bei polychromatischer (250 bis 350 nm) Bestrahlung in einem Kohlenwasserstoffglas (2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 (DMBP)) bei  $-185^{\circ}$  ein neues UV.-Spektrum mit einem ausgeprägten Maximum bei 343 nm und einer Schulter bei 330 nm. Wurde die Bestrahlung in einem Trifluoressigsäure-methylester (TFEM) enthaltenden DMBP-Glas ausgeführt, beobachtete man das gleiche UV.-Spektrum, das beim Aufwärmen verschwand; es bildete sich dabei ein Gemisch der stereoisomeren 5-Methoxy-2,4-diphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline (**2a, b**, *Schema 1*) (vgl. [3]). Aufgrund dieser Experimente wurde das bei der Tieftemperaturbestrahlung beobachtete UV.-Spektrum einem Zwischenprodukt mit der Struktur des Benzonitril-benzylids<sup>2)</sup> (**3**, *Schema 1*) zugeschrieben. Solche Benzonitril-methylid-«Dipole» wurden stets als Primärprodukte der photochemischen Umwandlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen postuliert [2–5] (vgl. auch [7]).

Bestrahlung des Benzonitril-benzylids (**3**) im DMBP-Glas bei  $-190^{\circ}$  mit Licht der Wellenlänge 330 oder 343 nm bewirkte unter gleichmässigem Verschwinden der Maxima bei 343 und 330 nm<sup>3)</sup> Rückumwandlung in das Azirin **1**. Diese wurde nicht beobachtet beim Auftauen des Glases im Dunkeln bei An- und Abwesenheit von Trifluoressigsäure-methylester.

*Schema 1*


2) Dieser in der Literatur gebräuchliche Name impliziert eine Formel mit positiver Ladung am Stickstoffatom und negativer Ladung am dreibindigen C-Atom. Die von uns verwendete Formulierung der dipolaren Verbindungen gemäss **3** entspricht rein formal besser der beobachteten Regioselektivität der Cycloadditionen mit polarisierten C=C- und C=O-Bindungen (vgl. auch Fussnote 12 in [3] und Fussnote 4 in [4]). Bezüglich der Struktur und der Valenzverhältnisse in 1,3-dipolaren Verbindungen vgl. [6].

3) Dieses Verhalten spricht gegen das Vorliegen von zwei bei  $-196^{\circ}$  sich nicht ineinander umwandelnden Formen des Benzonitril-benzylids.

Ähnliche Resultate wurden auch bei Tieftemperatur-Experimenten mit 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirin erhalten [2].

Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung war die Frage nach dem thermischen Verhalten des photochemisch gebildeten Benzonitril-benzylids (**3**) in Abwesenheit von Dipolarophilen.

Bei der früher durchgeführten [2] polychromatischen Bestrahlung des Azirins **1** konnte wegen der photochemischen Reversibilität der Umwandlung  $1 \rightleftharpoons 3$  das Azirin nur zu etwa 16% in das Benzonitril-benzylid (**3**) umgewandelt werden. Eine praktisch quantitative Umwandlung von **1** in **3** konnte nun durch Bestrahlung einer  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  Lösung des Azirins **1** in DMBP bei  $-196^\circ$  mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 255 nm erreicht werden. Die dabei beobachteten UV.-Spektren sind in Fig. 1 dargestellt. Die dipolare Verbindung **3** weist Absorptionsmaxima bei 344 und 244 nm und Schultern bei 331 nm und 236 nm mit den in Tab. 1 angegebenen Extinktionskoeffizienten auf<sup>4</sup>).

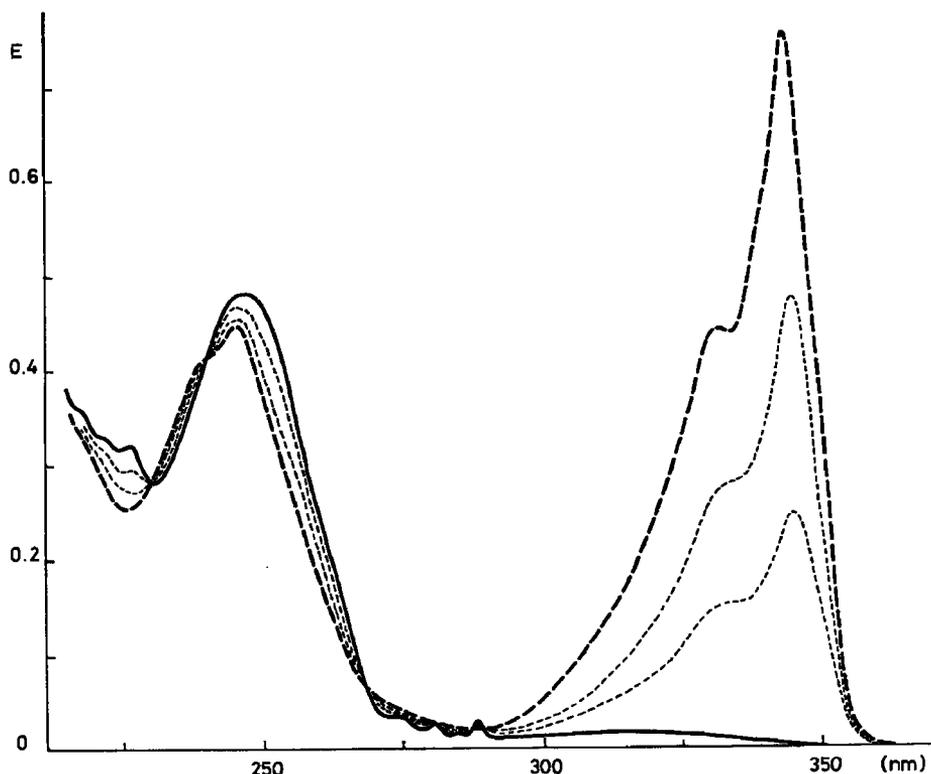


Fig. 1. Photochemische Umwandlung des 2,3-Diphenyl-2*H*-azirins (**1**) in Benzonitril-benzylid (**3**) in DMBP-Glas bei  $-196^\circ$ .

— UV.-Spektrum des Azirins **1**

..... UV.-Spektren während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 255 nm

--- UV.-Spektrum des Benzonitril-benzylids (**3**)

4) In der früheren Arbeit [2] wurden aufgrund der optischen Dichte der dipolaren Verbindung bei 344 und 330 nm und des Umsatzes mit Trifluoressigsäure-methylester die folgenden Extinktionskoeffizienten abgeschätzt:  $\lambda_{\text{max}}$  343 ( $\epsilon \approx 21\,000$ ), 330 (S;  $\epsilon \approx 17\,500$ ). Diese Werte liegen offensichtlich zu tief; vermutlich wurde infolge inhomogener Bestrahlung der festen Matrix nicht die der mittleren Konzentration entsprechende optische Dichte gemessen.

Durch Messung der optischen Dichte bei 344 nm in Funktion der Zahl der absorbierten Quanten liess sich mit dem Extinktionskoeffizient von 48000 für die Absorption des Benzonitril-benzylids (**3**) bei dieser Wellenlänge die Quantenausbeute für die Bildung von **3** aus dem Azirin **1** im DMBP-Glas zu  $0,78 \pm 0,08$  ermitteln.

Bestrahlung des Nitril-ylids **3** bei 345 nm (DMBP-Glas;  $-196^\circ$ ) führte, wie bereits früher beobachtet [2], zum praktisch vollständigen Verschwinden von **3**, wobei im UV.-Spektrum nur die Rückbildung von Azirin **1** beobachtet werden konnte (Fig. 2). Die Quantenausbeute für diese Rückumwandlung beträgt  $0,15 \pm 0,02$ .

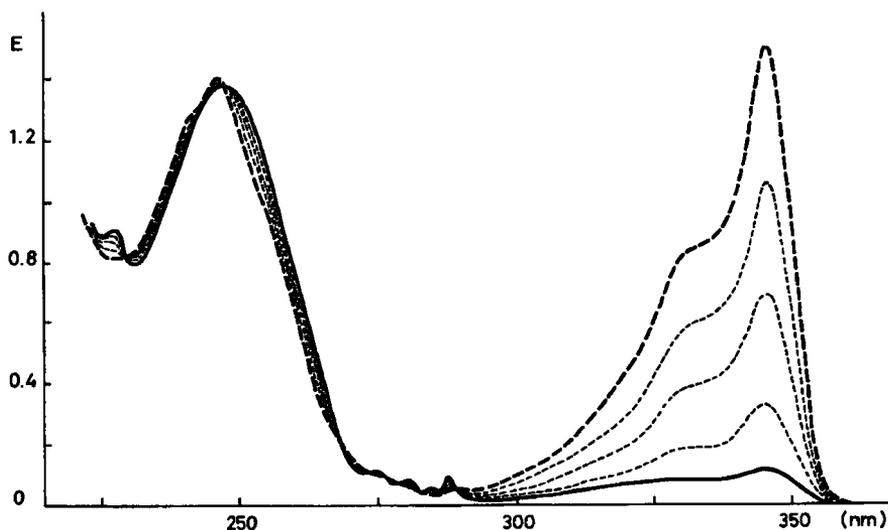


Fig. 2. Photochemische Rückumwandlung des Benzonitril-benzylids (**3**) in 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1**) in DMBP-Glas bei  $-196^\circ$

- UV.-Spektrum vor der Bestrahlung, entsprechend ca. 70% Nitril-ylid **3** und 30% Azirin **1**
- ..... UV.-Spektrum während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 345 nm
- UV.-Spektrum nach sehr langer Bestrahlungsdauer, entsprechend ca. 5% Nitril-ylid **3** und 90% Azirin **1**

Durch Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin mit Licht der Wellenlänge 245 nm (DMBP-Glas;  $-196^\circ$ ) wurde Benzonitril-isopropylid (**5**) gebildet, das durch ein Maximum bei 277 nm charakterisiert ist. In Tabelle 1 sind die UV.-Spektren der bisher in der DMBP-Matrix gemessenen Nitril-methylide zusammengestellt<sup>5)</sup>.

Nach vollständiger photochemischer Umwandlung des Azirins **1** in Benzonitril-benzylid **3** ( $10^{-5}$  M DMBP-Lösung,  $-196^\circ$ ) erhielt man während langsamer Erwärmung schon bei Temperaturen zwischen  $-160^\circ$  und  $-150^\circ$  (Viskosität von DMBP in diesem Bereich ca.  $10^2$  cP) [9] ein neues UV.-Spektrum (Fig. 3), das mit demjenigen

<sup>5)</sup> Die beiden Nitril-ylide **3** und **4** mit verschiedenen Substituenten am Ylid-C-Atom zeigen im Gegensatz zu den Benzonitril-yliden **5** und **6** (s. Tab. 1) eine schwach strukturierte UV.-Absorption. Bei allen photochemischen und thermischen Experimenten wurde keine Änderung des relativen Intensitätsverhältnisses der Maxima und der Schultern in den Spektren von **3** und **4** festgestellt (vgl. auch [2]).

des 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatriens (**8**) identisch war. Aus der Extinktion der auf Raumtemperatur erwärmten Lösung lässt sich schliessen, dass in diesem Experiment als einziges Produkt die oben genannte Verbindung **8** entstanden ist. In einem analogen Experiment, bei dem anstelle von DMBP ein Paraffinöl als Lösungsmittel verwendet wurde, trat die Umwandlung von **3** in **8**, offenbar wegen der hohen Viskosität des Paraffinöls, erst bei Temperaturen zwischen  $-60^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  ein. Bei  $-150^{\circ}$  war unter diesen Bedingungen die dipolare Verbindung **3** über Stunden stabil.

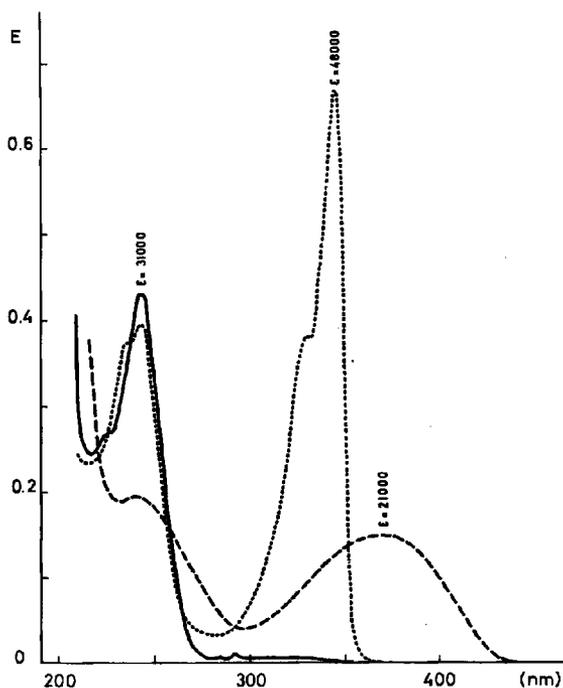


Fig. 3. Bildung von 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8**) aus Benzonitril-benzylid (**3**) in DMBP bei tiefen Temperaturen

- Spektrum des 2,3-Diphenyl-2H-azirins (**1**) bei Raumtemperatur
- ..... Spektrum nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 255 nm bei  $-196^{\circ}$  ( $\geq 95\%$  Nitril-ylid **3**)
- Spektrum der bestrahlten Lösung nach Erwärmung auf Raumtemperatur ( $\geq 95\%$  2,5-Diazahexatrien **8**)

Bisher wurde angenommen, dass das bei der Photolyse des 2H-Azirins **1** auftretende 2,5-Diazahexatrien **8** einzig auf folgendem Weg gebildet wird:  $\mathbf{1} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{3} \xrightarrow{+1} \mathbf{7} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{11} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{8}$  (Schema 1) [10–12]. Bei den vorher beschriebenen Experimenten kann jedoch nicht nur ein zweiter photochemischer Schritt ( $\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{11}$ ) mit Sicherheit ausgeschlossen werden, sondern auch die bimolekulare Reaktion zwischen **1** und **3**: die Restkonzentration an **1** betrug nämlich höchstens 5% (UV.-Evidenz) und eine thermische Rückreaktion von **3** in **1**, wie das Experiment in Paraffinöl zeigt, findet bei den in Frage

Tabelle 1. UV.-Spektren von Nitril-methylenen in DMBP-Glas

Nitril-methylenid	Temperatur (°)	UV.-Maxima (nm)
$\text{H}_7\text{C}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{C(CH}_3)_7$ <p style="text-align: center;">4</p>	-196	280 ( $\epsilon \cdot \phi \cong 17\,000$ ) 275 (S; $\epsilon \cdot \phi \cong 15\,000$ )
$\text{Ph}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{C(CH}_3)_2$ <p style="text-align: center;">5</p>	-196	277 ( $\epsilon \cdot \phi \cong 10\,000$ )
$\text{Ph}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CPh}$ <p style="text-align: center;">3</p>	-196	344 ( $\epsilon = 48\,000$ ) 331 (S; $\epsilon = 27\,500$ ) 244 ( $\epsilon = 28\,500$ ) 236 (S; $\epsilon = 26\,500$ )
$\text{Ph}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CPh}_2$ <p style="text-align: center;">6</p>	-185	350 ( $\epsilon \geq 17\,000$ )

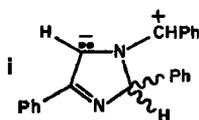
a) Siehe [8].    b) Diese Arbeit.    c) Siehe [2].

kommenden Temperaturen nicht statt. Die Bildung von **8** muss daher in diesem Falle durch direkte Dimerisierung der dipolaren Verbindung **3** erfolgt sein. Aufgrund der erwähnten Experimente kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Dimerisierung von **3** zunächst zum Azomethin-ylid **11** führt, welches sich dann thermisch zum 2,5-Diazahexatrien **8** umlagert.

Tieftemperaturbestrahlung einer  $10^{-3}\text{M}$  Lösung des 2,4,5,6-Tetraphenyl-1,3-diaza-bicyclo[3.1.0]hex-3-ens (**7**) [10] [13] in DMBP führte zur Ausbildung neuer UV.-Maxima bei 520 nm ( $\epsilon \approx 40\,000$ ) und 390 nm ( $\epsilon \approx 15\,400$ ), die dem Azomethin-ylid **11** zugeordnet werden können<sup>6)</sup>. Während dem langsamen Erwärmen konnte erst bei  $-120^\circ$  das Verschwinden der roten Farbe von **11** und das Erscheinen der Absorption des 2,5-Diazahexatriens **8** beobachtet werden. Eine teilweise Rückumwandlung von **11** in den Bicyclus **7** kann aufgrund dieser Experimente nicht ausgeschlossen werden (vgl. [12]). Da die Bildung von **8** aus dem Benzonitril-benzylid (**3**) in DMBP schon bei  $-160^\circ$  erfolgt, also bei einer um etwa  $40^\circ$  tieferen Temperatur als für die Umwandlung von **11** in **8** erforderlich, und zudem bei der Reaktion  $3 \rightarrow 8$  nie das intermediäre Auftreten der roten Farbe des Azomethin-ylids **11** beobachtet wurde, kann dieses bei der Dimerisierung von **3** zu **8** nicht als Zwischenprodukt auftreten.

Bei tiefen Temperaturen existieren somit zwei Wege für die photochemische Bildung des 2,5-Diazahexatriens **8** aus 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**1**), die beide über das Benzonitril-benzylid (**3**) als Primärprodukt verlaufen (Schema 1): Der erste Weg  $3 \rightarrow 8$  stellt eine direkte Dimerisierung von **3** dar; der zweite Weg ist der ursprünglich

<sup>6)</sup> Das verwandte Azomethin-ylid **i** zeigt in Äthanol-Glas ( $-196^\circ$ ) ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei 512 nm mit einer Schulter bei 485 nm [12].



einzig angenommene und verläuft über den Bicyclus **7** als Folge von zwei Photoreaktionen (**1** → **3** und **7** → **11**).

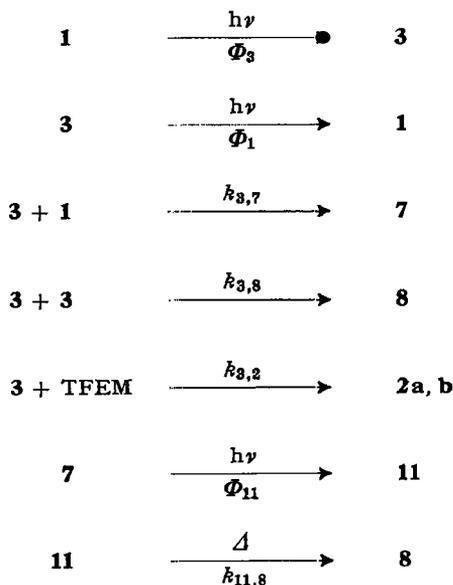
Beide Bildungswege für **8** lassen sich auch bei Raumtemperatur nachweisen:

a) Bestrahlung einer  $10^{-4}\text{M}$  Lösung des Azirins **1** in Hexan mit monochromatischem Licht von 350 nm lieferte in linearer Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer die Verbindung **8**. Bei 350 nm zeigt der Bicyclus **7** keine UV.-Absorption; in einem Kontrollexperiment ( $10^{-4}\text{M}$  Lösung von **7** in Hexan, Licht der Wellenlänge 350 nm) erwies sich **7** als photostabil, was eine eventuelle Umwandlung von **7** in **8** durch kurzwelliges Streulicht ebenfalls ausschliesst. Das 2,5-Diazahexatrien **8** kann unter den erwähnten Bestrahlungsbedingungen somit nur durch direkte Dimerisierung von **3** entstanden sein.

b) Wird dagegen eine  $10^{-4}\text{M}$  Lösung von **1** monochromatisch mit geringer Intensität bei 313 nm bestrahlt, so findet man für die Bildung von **8** die für eine Folge von zwei Photoreaktionen typische Induktionsperiode (Fig. 4). Offensichtlich findet unter diesen Bedingungen zunächst Addition des photochemisch erzeugten Benzonitrilbenzylids (**3**) an 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1**) unter Bildung des Bicyclus **7** statt, welcher nach erneuter Anregung das 2,5-Diazahexatrien **8** liefert. Bei Bestrahlung mit hoher Lichtintensität findet man auch bei kurzweiliger Bestrahlung keine Induktionsperiode (Fig. 4), da dann die stationäre Konzentration von **3** genügend hoch wird, um eine direkte Dimerisierung zu erlauben.

Aufgrund der geschilderten Experimente lässt sich für die Photochemie von **1** folgendes *Schema* aufstellen:

*Schema 2*



Unter Bestrahlungsbedingungen, bei denen eine photochemische Anregung von **3** und **7** ausgeschlossen werden kann, ergeben sich bei der üblichen Annahme einer

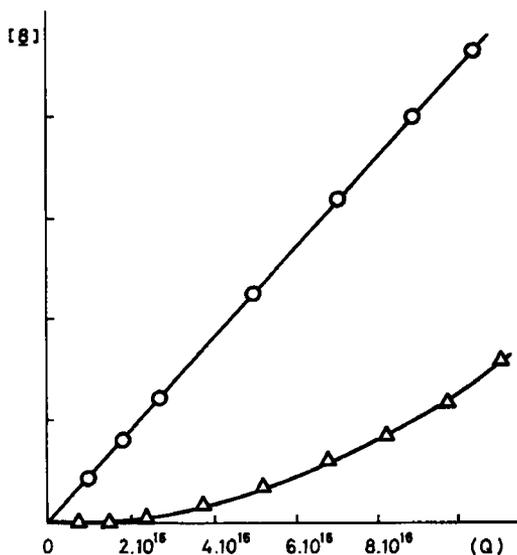


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Bildung von 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatrien (8) bei Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1) bei 313 nm mit Licht verschiedener Intensität (Q = Zahl der absorbierten Quanten)

- Linearer Verlauf bei Bestrahlung mit relativ hoher Lichtintensität ( $5 \times 10^{16}$  Quanten/s)  
 Δ Induktionsperiode bei Bestrahlung mit geringer Intensität ( $1,5 \times 10^{14}$  Quanten/s)

quasistationären Konzentration von 3 für die Quantenausbeuten der verschiedenen Reaktionen die folgenden Gleichungen:

$$\Phi_8 \text{ (Bildung von 8)} = 1/2 \Phi_3 \frac{2k_{3,8} [3]}{2k_{3,8} [3] + k_{3,7} [1] + k_{3,2} [\text{TFEM}]} \quad (1)$$

$$\Phi_7 \text{ (Bildung von 7)} = \Phi_3 \frac{k_{3,7} [1]}{2k_{3,8} [3] + k_{3,7} [1] + k_{3,2} [\text{TFEM}]} \quad (2)$$

$$\Phi_2 \text{ (Bildung von 2)} = \Phi_3 \frac{k_{3,2} [\text{TFEM}]}{2k_{3,8} [3] + k_{3,7} [1] + k_{3,2} [\text{TFEM}]} \quad (3)$$

$$\Phi_{-1} \text{ (Verbrauch von 1)} = \Phi_3 \frac{2k_{3,8} [3] + 2k_{3,7} [1] + k_{3,2} [\text{TFEM}]}{2k_{3,8} [3] + k_{3,7} [1] + k_{3,2} [\text{TFEM}]} \quad (4)$$

Diese Gleichungen erlauben die Diskussion verschiedener Grenzfälle:

a) Die Quantenausbeute  $\Phi_8$  ergibt sich gemäss Gleichung (4) aus  $\Phi_{-1}$  bei Bestrahlung des Azirins 1 in Gegenwart sehr hoher TFEM-Konzentrationen. Es gilt dann  $k_{3,2} [\text{TFEM}] \gg 2k_{3,8} [3] + k_{3,7} [1]$ ;  $\Phi_{-1} \cong \Phi_8$ . Bestrahlungen von  $10^{-3}$  M Lösungen von 1 in reinem, frisch über wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliertem Trifluoressigsäure-methylester (TFEM) bei 350 bzw. 313 nm lieferten für das Verschwinden von Azirin 1<sup>7</sup>) eine Quantenausbeute  $\Phi_{-1}$  von  $0,76 \pm 0,03$ . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von Padwa *et al.* [10] gefundenen Wert von 0,8, welcher durch Extrapolation der Quantenausbeute nach unendlich hoher Konzentration von

$\alpha$ -Methylacrylonitril als Dipolarophil in Pentan ermittelt wurde. Dieselbe Quantenausbeute ( $0,78 \pm 0,08$ ) wurde von uns wie erwähnt auch für die direkt beobachtete Bildung von **3** aus **1** in DMBP bei  $-196^\circ$  gefunden.

b) Bei Bestrahlung mit sehr geringer Lichtintensität ist die stationäre Konzentration von **3** so klein, dass  $2k_{3,8} [3] \ll k_{3,7} [1]$  wird. Damit wird in Abwesenheit von TFEM  $\Phi_{-1} \cong 2\Phi_3 = 2\Phi_7$  (Gleichung (4)) und  $\Phi_8 \rightarrow 0$  (Gleichung (1)). Tatsächlich wurden bei Bestrahlungen von  $10^{-4}$  bis  $6 \times 10^{-3}$  M Lösungen von **1** in Hexan mit Lichtintensitäten von ca.  $10^{-10}$  Einstein/s (350 nm) für  $\Phi_{-1}$  Werte von  $1,55 \pm 0,15$  gefunden; unter den genannten Bedingungen konnte keine Bildung von **8** festgestellt werden<sup>7)</sup>.

c) Bei genügend hohen Lichtintensitäten wird dagegen  $2k_{3,8} [3] \gg k_{3,7} [1]$ , so dass  $\Phi_{-1} \cong \Phi_3$  (Gleichung (4)) und  $\Phi_8 \cong \frac{1}{2} \Phi_3$  (Gleichung (1)) wird. Bestrahlungen von  $8 \times 10^{-4}$  bis  $5 \times 10^{-3}$  M Lösungen von **1** in Hexan mit Lichtintensitäten von ca.  $10^{-7}$  Einstein/s lieferten für  $\Phi_{-1}$  in guter Übereinstimmung mit den unter a) bestimmten Werten die Quantenausbeute  $0,78 \pm 0,03$ <sup>8)</sup>.  $\Phi_8$  wurde bei diesen Experimenten jedoch nur zu  $0,19 \pm 0,01$  bestimmt. Dieser Wert ist nur etwa halb so gross wie der erwartete von 0,39. Bestrahlungen des Azirins **1** in DMBP ( $c = 5 \times 10^{-3}$  M) bei  $-130^\circ$  mit der gleichen Lichtintensität (300 nm) lieferten dagegen in Übereinstimmung mit der Erwartung den Wert  $\Phi_8 = 0,44 \pm 0,04$ . Die Ursache für die unterschiedlichen Quantenausbeuten für die Bildung von **8** bei  $-130^\circ$  und  $25^\circ$  ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das dipolare Zwischenprodukt **3** bei  $25^\circ$  nicht nur zu **8**, sondern auch zu einem bisher nicht erfassten weiteren Dimeren, vermutlich dem 3,3,5,6-Tetraphenyl-2,5-dihydropyrazin, dimerisiert. Die bei  $25^\circ$  gemessene Quantenausbeute  $\Phi_{-1}$  von 1,55 (vgl. b)) schliesst die Möglichkeit aus, dass in messbarer Weise eine Konkurrenzreaktion des Benzonitril-benzylids (**3**) mit Verunreinigungen (z.B. Wasser, vgl. [14]) auftritt.

Bei den voranstehend beschriebenen Experimenten, die bei  $-196^\circ$ ,  $-130^\circ$  und  $+25^\circ$  und mit Licht der Wellenlängen 350, 313, 300 und 255 nm ausgeführt wurden, ergab sich für  $\Phi_3$  stets derselbe Wert von etwa 0,8. Dies spricht dafür, dass die Quantenausbeute für die Bildung des Nitril-ylids **3** aus dem Azirin **1** unabhängig von der Temperatur und der Wellenlänge ist und dass die Photoreaktion des Azirins **1** vom tiefstliegenden Singulettzustand ausgeht (vgl. [5b, 10]).

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{3,7}$  (für die Addition des Benzonitril-benzylids (**3**) an das Azirin **1**) und  $k_{3,8}$  (Dimerisierung von **3**) konnten durch direkte Beobachtung der Zerfallskinetik von **3** bei Raumtemperatur bestimmt werden: ca.  $10^{-4}$  M Lösungen von **1** in Cyclohexan wurden kurzzeitig (3–10 ms) mit hoher Lichtintensität polychromatisch bestrahlt und die nachfolgenden Änderungen der Transmission bei 344 nm (Maximum der Absorption von **3**) mit Hilfe eines Vielkanal-Analysators gemessen (s. exper. Teil). In Fig. 5 ist der in einem gesonderten Experiment aufgenommene vollständige Verlauf der Transmission dargestellt. In den ersten 0,06 s sank die Konzentration des gebildeten Benzonitril-benzylids (**3**) von etwa  $2 \times 10^{-6}$  M auf

7) Die Abnahme von **1** konnte direkt UV.-spektrometrisch bei Wellenlängen  $> 300$  nm verfolgt werden. TFEM, die Oxazoline **2a, b** und der Bicyclus **7** zeigen in diesem Bereich keine Absorption.

8) Die Abnahme des Azirins **1** konnte aus der 1. Ableitung der UV.-Spektren im Bereich der stark strukturierten Azirinabsorption (280–295 nm) bestimmt werden (s. exper. Teil).

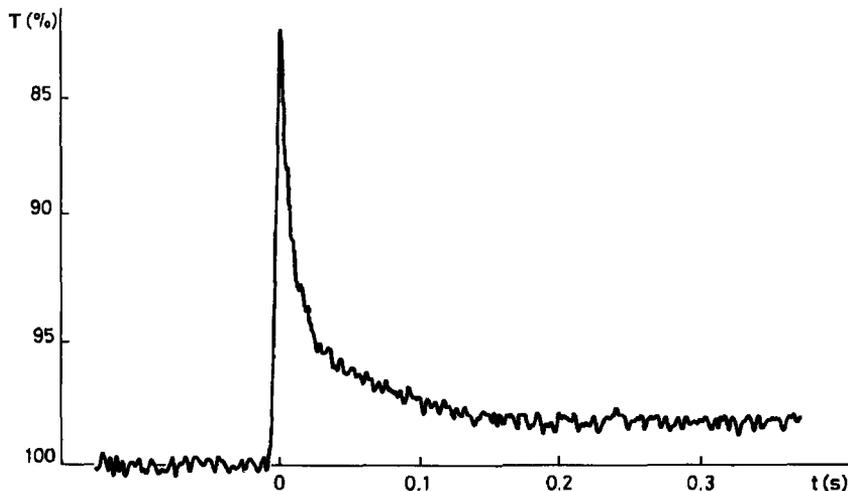


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der Transmission (344 nm) einer ca.  $10^{-4}$ M Lösung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1) in Cyclohexan bei kurzzeitiger (3ms) intensiver Bestrahlung

$2 \times 10^{-7}$ M. In diesem Zeitintervall folgte der Konzentrationsverlauf einer Kinetik 2. Ordnung bezüglich der Konzentration von 3 mit einer Konstanten  $k = 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese Konstante entspricht der spezifischen Geschwindigkeit für die Bildung von 8 und dem erwähnten, unbekanntem Dimeren durch Dimerisierung von 3. Im Zeitintervall von ca. 0,1 bis 1 s nach der Anregung (Konzentration von 3 kleiner als  $10^{-7}$ M) liess sich dagegen der Konzentrationsverlauf nach einer Kinetik 1. Ordnung auswerten. Unter der Annahme, dass in diesem Bereich nur Addition des Nitril-ylids 3 an das nicht umgesetzte Azirin 1 erfolgt, konnte für diese Reaktion eine Konstante von  $1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet werden.

**Diskussion.** – Schon wiederholt wurden bei Reaktionen, die zur Bildung von Nitril-imin- und Nitril-methylid-«Dipolen» führen, das Auftreten von Produkten beobachtet, die zunächst einmal formal gesehen als Dimere der erwähnten Zwischenprodukte bzw. deren Folgeprodukte aufgefasst werden können (siehe z. B. [5a, b] [10] [13] [15–24]).

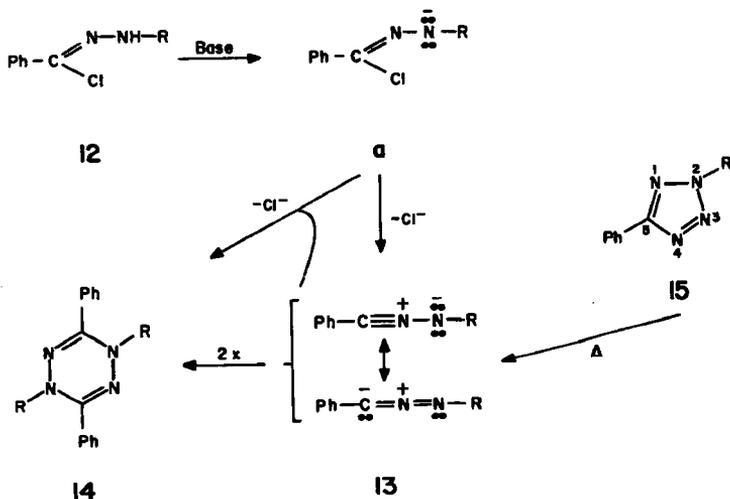
Huisgen *et al.* [15] haben gefunden, dass Carbonsäurearylhvazidchloride 12 mit Basen Nitrilimine 13 geben, die sich durch Dipolarophile wie Benzonitril [25] u. a. m. abfangen lassen. Daneben oder bei Nichtzugabe von Dipolarophilen resultieren 1,4-Dihydrötetrazine 14<sup>9)</sup> [16] (Schema 3). Für die Bildung der letzteren kommt eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung von zwei Nitril-iminen 13 in Frage. Möglich ist auch eine Vereinigung des Nitril-imins 2 mit seiner anionischen Vorstufe a, dem deprotonierten Hvazidchlorid. Dieser Weg scheint zumindest im Falle von Oxal-bis(phenylhvazonsäure)-diäthylester anstelle von 12 der wichtigste zu sein [16b].

2,5-Diphenyltetrazol (15, R = Ph) spaltet bei 160° Stickstoff ab. Als einziges definiertes Folgeprodukt liess sich das Kopf-Schwanz-Dimere 14 (R = Ph) des erwarteten Benzonitril-phenylimins in 14% Ausbeute isolieren [15] (vgl. auch [27]). Bei Anwesenheit von Nitrilen entstanden in guten Ausbeuten 1,2,4-Triazole [25].

<sup>9)</sup> Diese Verbindungen werden im Falle  $R^2 = \text{H}$  als tautomere 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine oder 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine formuliert (vgl. [26]).

Der Umsatz von 5-Phenyltetrazol (**15**, R = H) mit *p*-Toluolsulfochlorid bei 40° gab *via* **15** (R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) unter Stickstoffabspaltung in 36% Ausbeute 1,4-Di-(*p*-toluolsulfonyl)-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**14**, R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; *Schema 3*) [28].

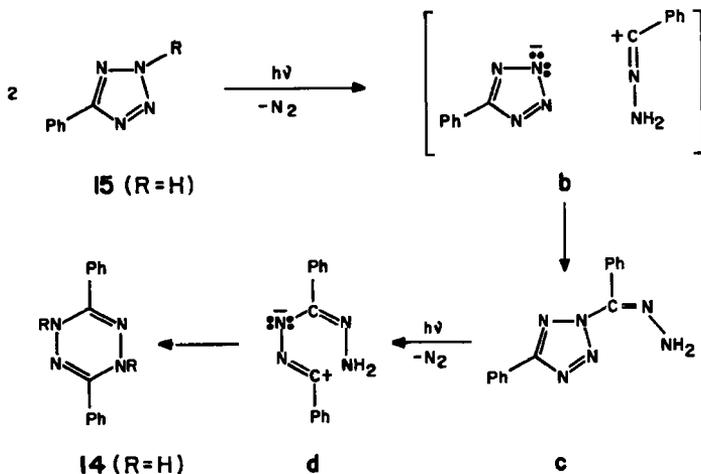
Schema 3



Die angeführten Versuche liefern keinen strikten Beweis für die Bildungsweise von **14**.

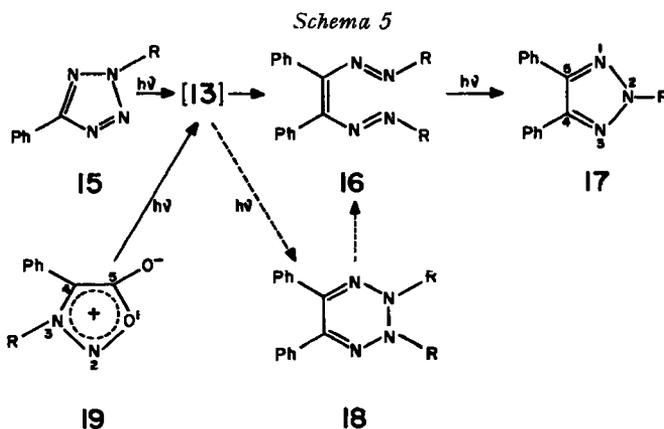
Das Dihydotetrazin **14** (R = H, *Schema 4*)<sup>9</sup> entsteht bei Bestrahlung von 5-Phenyltetrazol (**15**, R = H) (245 nm, 35°, Tetrahydrofuran) [18] [19]. Die Bildung von **14** (R = H) kann nicht nur durch eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung von zwei Benzonitril-imin-Dipolen (**13**, R = H) sondern auch gemäss *Schema 4* formuliert werden. Für diesen Reaktionsweg spricht die Beobachtung, wonach sich bei der Photolyse von **15** (R = H) gebildetes Benzonitril-imin (**13**, R = H) durch zugesetzte Dipolarophile nicht abfangen lässt [19]. Hingegen erhält man bei der Thermolyse von **15** (R = H) in siedendem Tolunitril (217°) als Hauptprodukt 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-triazol [26]. Dieser Unterschied könnte darauf beruhen, dass bei Raumtemperatur H-Brücken-

Schema 4



Assoziat von **15** ( $R = H$ ) photolysiert werden und danach eine rasche Protonenübertragung von **15** ( $R = H$ ;  $pK_a = 4,54$  [29]) auf das Benzonitril-imin stattfindet. Vereinigung des entstandenen Ionenpaares **b** könnte das Zwischenprodukt **c** liefern, das durch neuerliche Photolyse schliesslich **14** ( $R = H$ ) ergeben könnte (*Schema 4*). Ein ähnlicher Mechanismus für die photochemische Umwandlung **15** → **14** ( $R = H$ ) wurde schon von *Scheiner & Dinda* [19] vorgeschlagen. Man kann annehmen, dass das Tetrazol **15** ( $R = H$ ) bei  $217^\circ$  in monomerer Form vorliegt und durch Thermolyse freies, abfangbares Benzonitril-imin **13** ( $R = H$ ) entsteht.

Im Gegensatz zu 5-Phenyltetrazol (**15**,  $R = H$ ) liefert 2,5-Diphenyltetrazol (**15**,  $R = Ph$ ) bei Bestrahlung in Gegenwart von Dipolarophilen abfangbares Benzonitril-phenylimin (**13**,  $R = Ph$ ) [18] [21] [30]. Bei Photolyse in Tetrahydrofuran ohne Zufügen von Dipolarophilen gibt **15** ( $R = Ph$ ) in 63% Ausbeute 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**17**,  $R = Ph$ ) neben kleinen Mengen von 1,2-Bis-phenylazo-1,2-diphenyläthylen (**16**,  $R = Ph$ ; *Schema 5*) [19]. Das letztere liefert bei der Photolyse in hoher Ausbeute das Triazol **17** ( $R = Ph$ ) [31] und wurde dementsprechend als Zwischenprodukt bei der Bildung von **17** aus **15** angesehen (*Schema 5*).



Indische Autoren [21] konnten bei Bestrahlung von **15** ( $R = Ph$ ) in Benzol neben 28% Triazol **17** ( $R = Ph$ ) die Bildung von 3% Benzilosazon nachweisen. Diese Autoren nehmen an, dass **16** ( $R = Ph$ ) ein Folgeprodukt von **18** ( $R = Ph$ ) ist, das seinerseits durch photochemisch induzierte Kopf/Kopf-Schwanz/Schwanz-Dimerisierung von **13** ( $R = Ph$ ) resultiert. Benzilosazon wäre demnach ein reduktives Folgeprodukt von **16** ( $R = Ph$ , *Schema 5*). Es erscheint allerdings unwahrscheinlich, dass das Zwischenprodukt **13** ( $R = Ph$ ) in so hoher stationärer Konzentration auftritt, dass eine *photochemische* Dimerisierung *via* **18** ( $R = Ph$ ) zu den erwähnten Ausbeuten an **17** ( $R = Ph$ ) führen könnte.

Bei Bestrahlung von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol (**15**,  $R = CH_3$ ) in Benzol entstanden 6% Bis-azo-1,2-diphenyläthylen **16** ( $R = CH_3$ ) und 22% Triazol **17** ( $R = CH_3$ ) neben Spuren von 1-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (*Schema 5*) [20]. Versuche, hierbei Benzonitril-methylimin (**13**,  $R = CH_3$ ) mit Benzonitril abzufangen, schlugen fehl. Ebenso gelang es nicht, **16** ( $R = CH_3$ ) photochemisch oder thermisch in **17** ( $R = CH_3$ ) umzuwandeln. Die Methylverbindungen **15** ( $R = CH_3$ ) und **16** ( $R = CH_3$ ) unterscheiden sich somit deutlich von den entsprechenden Phenylverbindungen. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liegt zur Zeit nicht vor.

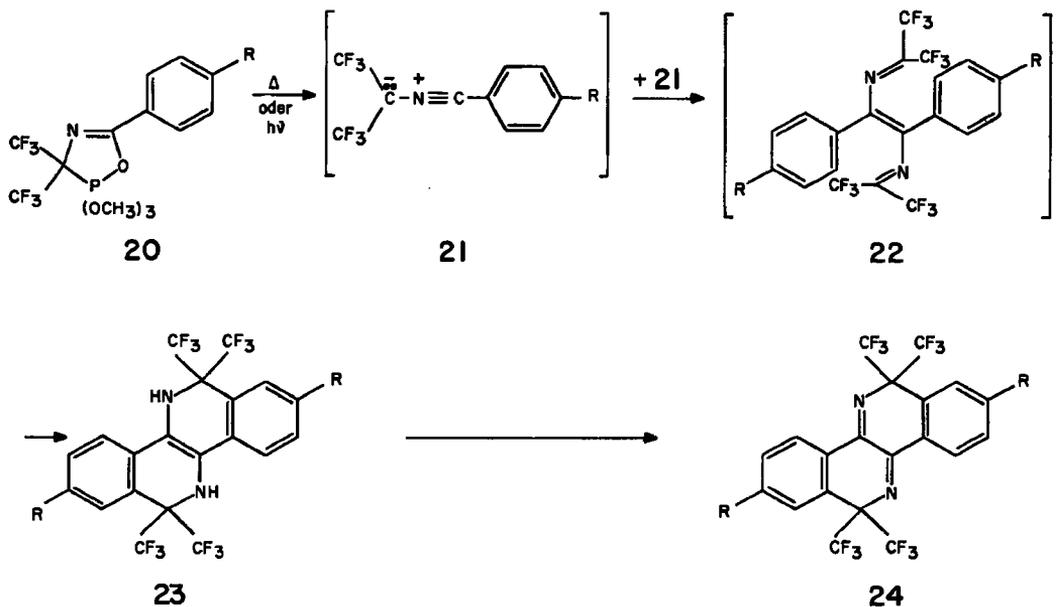
Die Bis-azo-1,2-diphenyläthylene **16** ( $R = Ph, CH_3$ ) sind zumindest formal Kopf/Kopf-Dimere von Benzonitril-imininen **13** ( $R = Ph, CH_3$ ). Dass die Bildung von **16** ( $R = Ph$ ) durch Bestrahlung von 2,5-Diphenyltetrazol (**15**,  $R = Ph$ ) *via* das dipolare Zwischenprodukt **13** ( $R = Ph$ ) verläuft, ist durch Abfangreaktionen sehr wahrscheinlich gemacht worden. Für die Bildung des 1,2-Bis-methylazo-1,2-diphenyläthylens (**16**,  $R = CH_3$ ) bei der Bestrahlung von **15** ( $R = CH_3$ ), wobei sich kein Dipol abfangen liess, wurde folgende Bildungsweise diskutiert [20]: Photochemische Dimerisierung des Tetrazols **15** ( $R = CH_3$ ) gefolgt von photolytischer  $N_2$ -Abspaltung zum Dihydrotetrazin **18** ( $R = CH_3$ ), das photochemisch oder thermisch in **16** ( $R = CH_3$ ) übergeht. Ein analoger Mechanismus kann auch für die Bildung des 1,2-Bis-phenylazo-1,2-diphenyläthylens (**16**,  $R = Ph$ ) diskutiert werden.

3,4-Diphenylsydnon (**19**, R = Ph; *Schema 5*) gab bei Bestrahlung in Benzol dieselben Produkte wie 2,5-Diphenyltetrazol (**15**, R = Ph). Wiederum wird angenommen, dass das Benzonitril-phenylimin (**13**) Zwischenprodukt ist [21]. Ähnliche Resultate wurden auch von andern Autoren erhalten [22] [23a]. Bestrahlung von 3-Cyclohexyl-4-phenylsydnon (**19**, R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) in Benzollösung lieferte **17** (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) sowie in 15% Ausbeute das 1,2-Bis-cyclohexylazo-1,2-diphenyl-äthylen (**16**, R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) [23b].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bei der Photolyse von 2-Phenyl- oder 2-Alkyl-5-phenyltetrazolen (**15**) sowie der Photolyse von 3,4-Diphenyl- oder 3-Cyclohexyl-4-phenylsydnon (**19**) auftretenden Zwischenprodukte, welche als Benzonitril-imine **13** formuliert werden, bei Abwesenheit von Abfängern Produkte bilden, die formale Kopf/Kopf-Dimere, z. B. **16** (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, *Schema 5*), bzw. deren Folgeprodukte darstellen. Bei der Thermolyse von in Stellung 2 substituierten 5-Phenyl-tetrazolen **15** (R = Ph, CH<sub>3</sub>), bei der aufgrund von Abfangversuchen ebenfalls Benzonitril-imine **13** als reaktive Zwischenprodukte auftreten, resultieren formale Kopf/Schwanz-Dimere, nämlich 1,4-Dihydropyridazine **14** (*Schema 4*). Der Bildungsmechanismus der sogenannten «Dipol-Dimere» scheint deshalb noch ungeklärt zu sein.

Für die eigene Arbeit besonders wichtig ist der Befund von *Burger et al.* [32], wonach bei der Thermolyse (140°) des 4,5-Dihydro-1,3,5-λ<sup>5</sup>-oxazaphospholes **20** Produkte der Konstitution **23** entstehen, die sich leicht zu Verbindungen des Typs **24** dehydrieren lassen (*Schema 6*). Die Photolyse von **20** in Benzol führt in geringer Ausbeute zu **24**. Als Zwischenprodukt dieser Reaktionen wird das Benzonitril-ylid **21** postuliert (dieses kann auch abgefangen werden [33]). Die Verbindung **23** entsteht *via* eine formale Kopf/Kopf-Dimerisierung des dipolaren Zwischenproduktes **21** zu **22**, das dann cyclisiert [32].

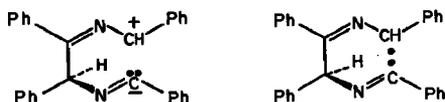
Schema 6



Unsere Versuche zeigen zum ersten Mal direkt, dass photochemisch gebildetes, «isoliertes» Benzonitril-benzylid (**3**) in einer Grundzustandsreaktion schon bei Temperaturen um  $-160^\circ$  bis  $-170^\circ$  rasch unter formaler Kopf/Kopf-Dimerisierung

in 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8**) übergeht. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Kupplungsreaktion 2. Ordnung beträgt bei 25°  $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese erscheint zu klein für eine Radikal + Radikal- oder Carben + Carben-Reaktion.

Für die Bildung von **8** ergeben sich vor allem zwei Möglichkeiten: 1. Direkte Kopf/Kopf-Dimerisierung des biradikaloïden oder carbenoïden Benzonitril-benzylids (**3**), 2. Kopf/Schwanz-Verknüpfung des Benzonitril-benzylids (**3**) unter Ausbildung eines Zwischenproduktes **e** (dipolarer oder diradikalischer Natur) im geschwin-



**e**

digkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von rascher H-Verschiebung zum Produkt **8**. Im Hinblick auf kürzlich beschriebene [1] thermische [1, 7]H-Verschiebungen in 6-Äthyliden-5-(2-propenyliden)-cyclohexa-1,3-dienen, die schon bei  $-130^\circ$  ablaufen, erscheint der zweite Mechanismus nicht unmöglich; mit ihm stehen allerdings die voranstehend referierten Befunde von *Burger* [32] im Widerspruch<sup>10)</sup>.

Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Reaktion von Benzonitril-benzylid (**3**) mit 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1**) wurde bei 25° zu etwa  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. *Padwa et al.* [10] haben die relative Reaktivität einer Serie von Olefinen gegenüber **3** gemessen. Als reaktivstes Dipolarophil dieser Serie stellte sich Fumarodinitril heraus, das  $7,6 \times 10^4$ mal rascher reagiert als das Azirin **1**. Daraus lässt sich für die Reaktion des Fumarodinitrils mit **3** bei 25° eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung von etwa  $7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  abschätzen. Diese Konstante ist um ca. eine Zehnerpotenz grösser als die spezifische Geschwindigkeit der «Dipol-Dimerisierung», aber um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als die einer diffusionskontrollierten Reaktion ( $k_D = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die grosse spezifische Geschwindigkeit dieser thermischen [3 + 2]-Cycloadditionen des Benzonitril-benzylids (**3**) ist namentlich im Hinblick auf die im allgemeinen beobachtete Regiospezifität [3] [4] bemerkenswert.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

## Experimenteller Teil

**1. Bestimmung von Quantenausbeuten.** – Die Bestrahlungen bei RT. erfolgten mit monochromatischem Licht (10 nm Bandbreite) in normalen Photometerküvetten mit eingebautem Glasrührer. Die Zahl der von der Reaktionslösung absorbierten Quanten wurde mit einem photoelektrischen Quantenflussmeter eigener Konstruktion bestimmt [34], wobei Korrekturen für die innere Lichtfilterwirkung durch gebildetes 2,5-Diazahehexatrien **8** vorgenommen wurden. Luft-sauerstoff wurde nicht speziell aus den Lösungen entfernt, da bei Kontrollexperimenten kein messbarer Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf die Reaktionsquantenausbeuten festgestellt wurde. Bei den Bestrahlungen in reinem Trifluoressigsäure-methylester und bei Anregung mit geringer Lichtintensität war es möglich, die Abnahme an 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1**) ebenso wie die Bildung des 2,5-Diazahehexatriens **8** direkt UV.-spektroskopisch zu bestimmen. Bei den Experimenten mit sehr hoher Lichtintensität dagegen war dies wegen der wesentlich stärkeren Absorption des gebildeten 2,5-Diazahehexatriens **8** nicht möglich. In diesem Falle konnte jedoch die

<sup>10)</sup> Weitere Versuche zur Abklärung des Kupplungsverlaufes sind im Gange.

Azirinkonzentration aus der 1. Ableitung des Absorptionsspektrums im Bereich der sehr strukturierten Absorptionsbanden des Azirins **1** bei 285 nm bestimmt werden, da die Photoprodukte in diesem Gebiet eine sehr flach verlaufende Absorption zeigen. (Das verwendete Spektralphotometer (*Perkin-Elmer* Modell 356) erlaubt eine direkte Messung der 1. Ableitung). Die Linearität dieser Methode bezüglich Konzentrationsänderung des Azirins **1** wurde durch Zumischen definierter Azirinmengen zu den jeweiligen Reaktionslösungen geprüft.

**2. Tieftemperaturexperimente.** – Die Bestrahlungen und die Aufnahme von UV.-Spektren bei variablen Temperaturen erfolgten in einem mit vier Fenstern versehenen Quarz-Dewar, welches mit einer Regelheizung ausgestattet ist und mit kaltem Stickstoffgas gekühlt werden kann. Bei tieferen Temperaturen konnte wegen der hohen Viskosität des Lösungsmittels nicht mehr gerührt werden. Es wurde daher das gesamte Küvetten-volumen von vier Seiten homogen bestrahlt (Aufnahme von UV.-Spektren) oder durch spezielle Blenden dafür gesorgt, dass das bestrahlte Volumen quantitativ vom Messlichtstrahl des Spektralphotometers erfasst wurde (Messung von Quantenausbeuten).

**3. Kinetische Messungen.** – Zur Bestimmung der Zerfallskinetik des Benzonitril-benzylids (**3**) wurden etwa  $10^{-4}$ M Lösungen von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1**) in Cyclohexan in einer Fluoreszenzküvette mit Hilfe eines mechanischen Lichtunterbrechers für kurze Zeit (3–10 ms) mit dem polychromatischen Licht einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (*Osrham* HBO 200 W) bestrahlt. Die Intensität eines rechtwinklig zur Anregungsrichtung durch die Probenlösung fallenden monochromatischen Messlichtes von 344 nm (stabilisierte Iod-Quarz-Lampe mit Gittermonochromator) wurde mit einem Photovervielfacher (*Philips* 150 UVP) gemessen. Das vor der Anregung vom Detektor gelieferte Signal (entsprechend 100% Transmission der Probenlösung) wurde mit einer hochstabilen Gegenspannung kompensiert. Auf diese Weise konnten sehr kleine Änderungen der Transmission beobachtet werden. Mit Hilfe eines Vielkanal-Analysators (*Nicolet* Modell 1072) war es möglich, bei genügender Zeitauflösung (3 ms pro Kanal) den Verlauf der Messlichtintensität vor, während und nach der Anregung, sowie den nach genügend langer Dunkelzeitspanne erreichten Endwert zu messen. Die kinetische Auswertung der so bestimmten Transmissionskurven erfolgte nach den üblichen rechnerischen Verfahren.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *U. Widmer, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv.* **58**, 2210 (1975).
- [2] *W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **56**, 1679 (1973).
- [3] *P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänkli*, *Helv.* **58**, 1739 (1975).
- [4] *P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid*, *Helv.* **57**, 2173 (1974).
- [5] 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); b) *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr.*, *ibid.* **33**, 269 (1973); *A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr.*, *J. org. Chemistry* **38**, 1333 (1973); *A. Padwa, J. Smolanoff & A. Tremper*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 29 und dort zitierte Literatur; c) *P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv.* **57**, 1382 (1974); d) *U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **57**, 1393 (1974); e) *P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv.* **57**, 2634 (1974).
- [6] *L. Salem*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 3486 (1974).
- [7] *A. Padwa & S. I. Wetmore, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 2414 (1974).
- [8] *A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann*, *Helv.* **57**, 2626 (1974).
- [9] *E. R. Panthe*, Dissertation Universität Zürich 1972.
- [10] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 1954 (1973).
- [11] *A. Padwa & E. Glazer*, *J. org. Chemistry* **38**, 284 (1973).
- [12] *T. DoMinh & A. M. Trozzolo*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4046 (1972); *A. M. Trozzolo & T. DoMinh*, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston USA, Vol. 2, Butterworths, London 1971, p. 251.

- [13] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **55**, 748 (1972).  
[14] *A. Padwa & J. Smolanoff*, *Chem. Commun.* **1973**, 342.  
[15] *R. Huisgen, J. Sauer & M. Seidel*, *Chem. Ber.* **94**, 2503 (1961).  
[16] a) *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer*, *Tetrahedron* **17**, 3 (1962); b) *R. Huisgen, E. Aufderhaar & G. Wallbillich*, *Chem. Ber.* **98**, 1476 (1965).  
[17] *J.H. Markgraf, S.H. Brown, M.W. Kaplinsky & R.G. Peterson*, *J. org. Chemistry* **29**, 2629 (1964).  
[18] *P. Scheiner*, *J. org. Chemistry* **34**, 199 (1969).  
[19] *P. Scheiner & J.F. Dinda, jr.*, *Tetrahedron* **26**, 2619 (1970).  
[20] *R.R. Fraser, Guruduta & K.E. Haque*, *J. org. Chemistry* **34**, 4118 (1969).  
[21] *C.S. Angadiyavar & M.V. George*, *J. org. Chemistry* **36**, 1589 (1971).  
[22] *M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **54**, 1275 (1971).  
[23] a) *Y. Huseya, A. Chinone & M. Ohta*, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 1667 (1971); b) *idem.*, *ibid.* **45**, 3202 (1972).  
[24] *K. Burger, K. Einhellig & G. Süß*, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973).  
[25] *R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer & R. Schmidt*, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 105 (1962).  
[26] *R. Huisgen, J. Sauer & M. Seidel*, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 146 (1962).  
[27] *S.-Y. Hong & J.E. Baldwin*, *Tetrahedron* **24**, 3787 (1968).  
[28] *R. Huisgen, H. J. Sturm & M. Seidel*, *Chem. Ber.* **94**, 1555 (1961).  
[29] *F.R. Benson* in *R. Ederfelds 'Heterocyclic Compounds'*, Vol. **8**, J. Wiley & Sons, New York 1967, p. 8.  
[30] *J. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen & R. Sustmann*, *Chem. Ber.* **100**, 60 (1967).  
[31] *C. Wintner*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2275.  
[32] *K. Burger, K. Einhellig, G. Süß & A. Gieren*, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973).  
[33] *K. Burger & J. Fehn*, *Chem. Ber.* **105**, 3814 (1972); *K. Burger, J. Fehn & E. Müller*, *ibid.* **106**, 1 (1973).  
[34] *W. Heinzelmann & E. Hubacher*, in Vorbereitung.

---

## The twenty-seventh Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy

by Society for Analytical Chemists of Pittsburgh

Pittsburgh, March 1 – March 6 1976

Further informations: Alex J. Kavoulakis, ALKAV Laboratories Inc., 3000 Grand Boulevard,  
Neville Island, Pittsburgh, Pa. 15225.

---

## R. & D. Management Studies for Chemists 1976

by Chemical Society

Urwick Management Centre, Slough, Berks

1. 1 March–5 March 1976

2. 11 October–15 October 1976

Further informations: Miss M.V. Auguste, The Chemical Society, Burlington House, London  
W1V 0BN